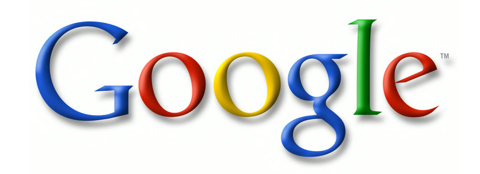


Lehrbuch

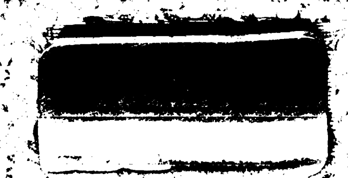
der

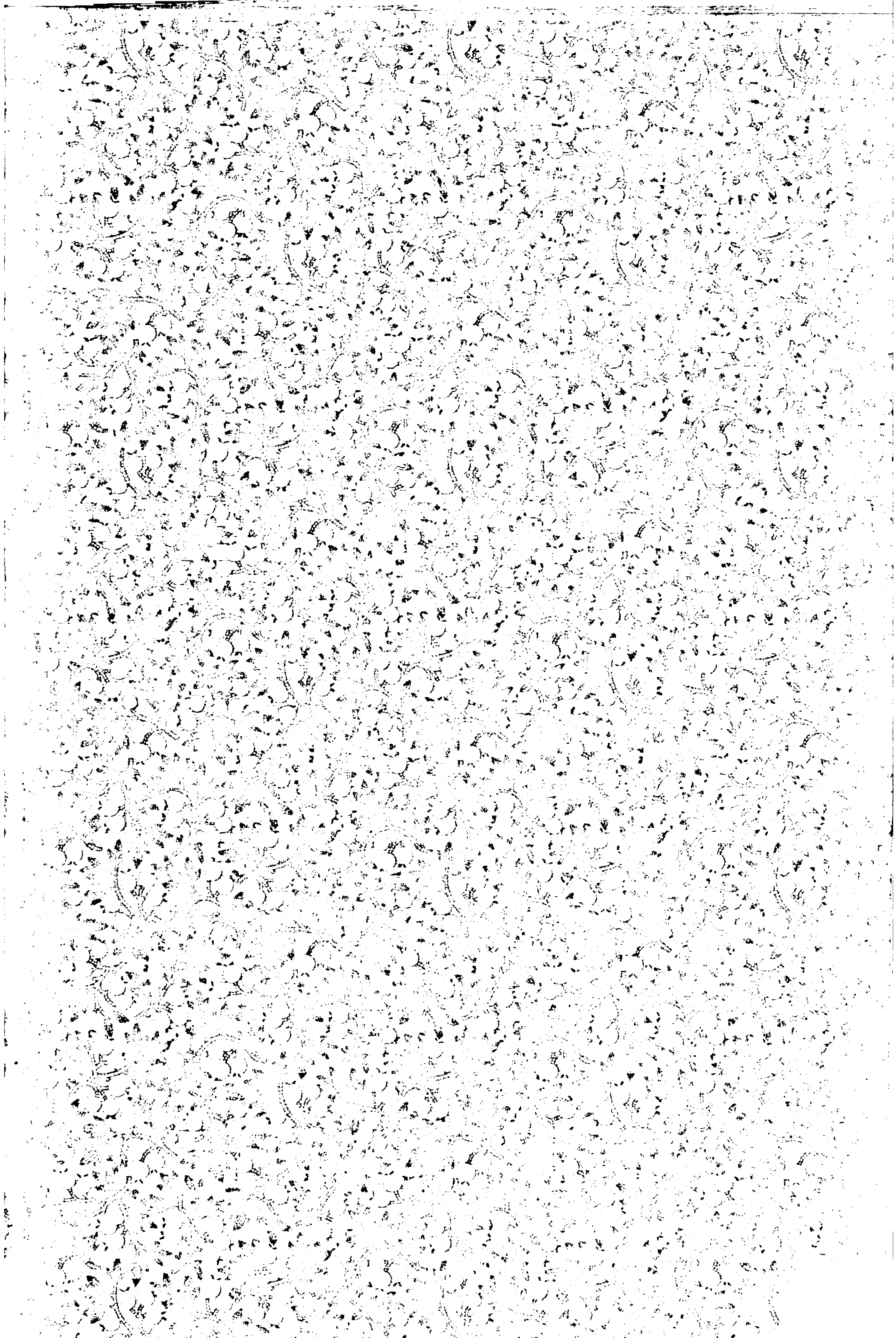
Elektrochemie

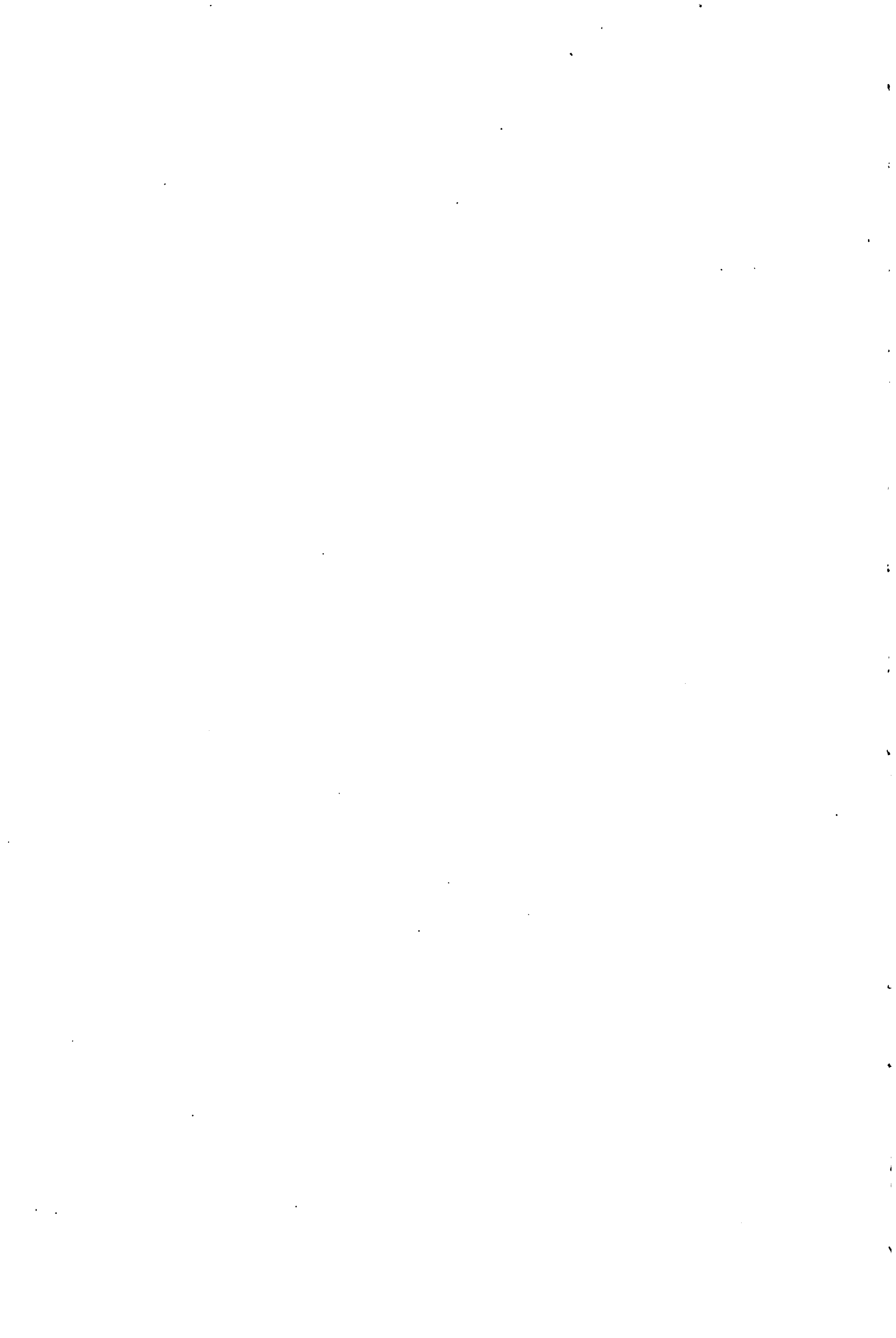
von

Le Blanc.









LEHRBUCH

DER

ELEKTROCHEMIE.

VON

DR. MAX LE BLANC,

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG.

MIT 32 FIGUREN.



LEIPZIG

VERLAG VON OSKAR LEINER

1896.

SEINEM VEREHRTEN LEHRER

HERRN

PROFESSOR DR. W. OSTWALD

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Vorrede.

Vorliegendes Werk wurde im wesentlichen während des Wintersemesters 1894/95, in dem ich ein Kolleg über Elektrochemie las, fertiggestellt. Es ist in erster Linie für Studierende der Naturwissenschaft und solche bestimmt, die nach vollendetem Studium bereits in der Praxis stehen; weiterhin aber für jeden, der sich für Elektrochemie interessiert. Ich habe mich bemüht, nach Möglichkeit allgemein verständlich zu schreiben, möchte aber bemerken, dass für den, der mit geringen Vorkenntnissen an das Lesen des Buches herantritt, ein ernstes Studium erforderlich ist, um rechten Nutzen davon zu haben. Es giebt in der neuen Elektrochemie gewisse Anschauungsweisen, die sich ein jeder zu eigen machen muss, und dieses völlige Aneignen geht eben nicht ohne Arbeit.

Das Buch gewährt einen Überblick über den gegenwärtigen Standpunkt der Elektrochemie; auch dürfte einiges Neue darin zu finden sein. Die Litteraturangaben beschränken sich auf die wichtigsten Abhandlungen. Ohne die Vorarbeiten, die in den Ostwald'schen Schriften über Elektrochemie vorliegen, sowie ohne den persönlichen, für mich gewinnreichen Verkehr mit Herrn Professor Dr. W. Ostwald wäre es mir kaum möglich gewesen, dies Buch zu schreiben. Vorstehende Widmung soll meiner Dankbarkeit Ausdruck geben.

Schliesslich darf ich nicht unterlassen, den Herren Dr. A. Dahms, Dr. M. Trautscholdt und Dr. J. Wagner für ihre mir beim Korrekturlesen geleistete Hülfe meinen besten Dank auszusprechen.

Leipzig, Ende September 1895.

M. Le Blanc.



Inhaltsverzeichnis.

I.

Einführung.

Grundbegriffe der Elektrizitätslehre.

Ehe wir in das eigentliche Studium der Elektrochemie eintreten, erscheint es zum besseren Verständnis zweckmässig, uns über die elektrischen Grundbegriffe Klarheit zu verschaffen.

Energie, Stromstärke, elektromotorische Kraft, Widerstand. Eine hervorragende Rolle im Leben des Menschen spielt die Energie. Werden Lebensmittel oder Kohlen gehandelt, so hat der Käufer das wesentlichste Interesse an den Energiemengen, die er erhält. Auch bei Abgabe von elektrischem Strom kommt es in erster Linie dem Abnehmer auf die Menge elektrischer Energie an, die ihm geliefert wird, und danach bemisst sich der Preis, den er zu zahlen hat. Wir können fünf Hauptarten von Energie unterscheiden:

1. Mechanische Energie.
2. Wärmeenergie.
3. Elektrische Energie.
4. Chemische Energie.
5. Strahlende Energie.

Diese Energien sind in einander umwandelbar. Für einige von ihnen hat man bestimmte willkürliche Einheiten festgesetzt, z. B. bezeichnet man als Einheit für die mechanische Energie in der Technik die Arbeit, die nötig ist, 1 Grammgewicht 1 *cm* hoch zu heben. In der Wissenschaft ist meistens das sogenannte Centimeter-Gramm-Sekunden-System (C.-G.-S.-System) in Gebrauch, und nach ihm gilt als Arbeitseinheit (Erg) jene Arbeit, die nötig ist, um die Masseneinheit (die Grammmasse) durch die Krafteinheit (die Dyne) eine Wegstrecke gleich der Längeneinheit (1 *cm*) fortzubewegen. Als Krafteinheit (Dyne) ist die Kraft gewählt, die der Grammmasse in der Sekunde die Beschleunigung von 1 *cm* erteilt. Man hat Grammmasse und Grammgewicht scharf von einander zu unterscheiden. Die Masse eines Körpers ist unveränderlich, und ihre Einheit d. i. die Grammmasse, wird uns dargestellt durch einen Wasser-

würfel von 1 *cm* Kantenlänge bei 4^0 C.[1]) Weiterhin kann jede Masse eines Körpers, die bei gleichen wirkenden Kräften dieselbe Beschleunigung wie obiger Wasserwürfel erfährt, als Masseneinheit bezeichnet werden. Das Grammgewicht ist dagegen auf der Oberfläche der Erde veränderlich und stellt eine Kraft vor, nämlich die, mit der die Grammmasse von der Erde angezogen wird. Da nun ein Körper durch die Erdanziehung eine mittlere Beschleunigung von 980,6 *cm* in der Sekunde erhält, so ist 1 Grammgewicht = 980,6 Dynen und die technische Arbeitseinheit 1 $g \cdot cm$ = 980,6 Dynen $\cdot$ *cm* = 980,6 Erg.

Nach einer solchen Festsetzung kann man natürlich in einem gegebenen Fall die Menge der mechanischen Energie in den gewählten Einheiten angeben und ist dadurch in Stand gesetzt, verschiedene derartige Energiemengen zu messen und mit einander zu vergleichen. Für die Wärme hat man als Einheit ein Hundertstel der Menge gewählt, welche nötig ist, um 1 *g* Wasser von 0^0 auf 100^0 zu erwärmen.

Hat man für zwei Arten von Energie Einheiten festgesetzt, so kann man auch weiterhin unter Voraussetzung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie leicht ausfindig machen, wie viel Einheiten der einen Energie eine Einheit der zweiten Energie geben. Durch das Experiment hat man ermittelt, dass 43280 $g \cdot cm$ = $42440 \cdot 10^8$ Erg in Wärme umgewandelt 1 Wärmeeinheit, der man den Namen Kalorie gegeben hat, liefern. Man nennt deshalb diese Zahlen das mechanische Wärmeäquivalent.

Auf ähnliche Weise hat man nun in Bezug auf alle fünf Energien zu einander zu verfahren; doch sind vorläufig allein noch für die elektrische Energie Einheiten festgestellt worden, so dass wir ausser dem mechanischen Wärmeäquivalent noch von einem elektrischen Wärmeäquivalent und von einem mechanisch-elektrischen Äquivalent sprechen dürfen. Wir werden diese Grössen bald kennen lernen.

Wir können uns hier mit der Thatsache der Umwandlung begnügen und brauchen uns nicht auf die Frage einzulassen: unter welchen Umständen gehen die Energien in einander über und wann treten Gleichgewichtszustände ein?

---

[1]) Thatsächlich gilt als Masseneinheit ein in Paris befindliches Stück Platin, das sehr nahe tausendmal so gross ist als obige theoretische Einheit.

Dagegen wollen wir etwas näher den Fall untersuchen, wo zwei Gebilde im Besitz verschiedener Mengen der gleichen Energie mit einander so in Berührung kommen, dass ein Übergehen der Energie von dem einen Körper zu dem anderen möglich wird. Wir wollen diese Betrachtung an der Volumenergie zweier Gase ausführen.

Die Volumenergie ist eine Art der mechanischen Energie, wir können sie demnach in den oben definierten mechanischen Einheiten messen. Haben wir eine Gasmasse in einem Gefäss, so sagen wir, das Gas besitzt eine bestimmte Menge Volumenergie, denn indem es sich ausdehnt, ist es im Stande Arbeit zu leisten.[1] Das Gefäss habe beispielsweise nebenstehende Gestalt und stehe in einem luftleeren Raum; der Stempel *A* habe das Gewicht 100 *g*. Wird nun durch die Ausdehnung des Gases der Stempel *A* aus der Lage *a* in die Lage *b* gebracht, die um 50 *cm* von einander entfernt liegen, so sind vermittelst der Volumenergie des Gases 100 *g* 50 *cm* hoch gehoben, d. h. $100 \cdot 50 = 5000$ Arbeitseinheiten geleistet worden; um diese Grösse ist natürlich die Volumenergie des Gases nun verringert worden. Hat im vorliegenden Fall der Stempel einen Querschnitt von 100 *qcm*, so wiegt die Einheit des Querschnittes 1 *g*, und man sagt, der Stempel übt einen Druck p von 1 *g* aus. Das Volum v, über das hin der Stempel, während er aus der Lage *a* in die Lage *b* überging, bewegt wurde, ist = 5000 *ccm*, danach giebt das Produkt $p \cdot v$, ausgedrückt in *g* und *ccm*, ebenfalls 5000, d. h. es giebt das Produkt $p \cdot v$ direkt die Anzahl von Arbeitseinheiten an, die gewonnen worden sind.

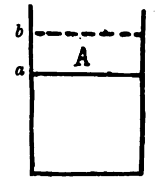


Fig. 1.

Stellen wir uns nun ein Gefäss vor mit starren Wänden in umstehender Form (Fig. 2). Der Stempel *C* sei beweglich,

[1]) Um nicht zu Irrtümern Anlass zu geben, sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Arbeit, die beim Ausdehnen eines Gases geliefert wird, nicht aus der inneren Energie des Gases stammt. Das Gas ist nur der Vermittler, der die Wärme der Umgebung in Arbeit umsetzt. Wenn einem Gase eine bestimmte Menge Volumenergie zugeschrieben wird, so heisst das nur: das Gas kann diese Energiemenge in Gestalt von mechanischer Energie auf Kosten der Wärme der Umgebung liefern. Wenn wir dies im Auge behalten, können wir der Einfachheit halber es so darstellen, als ob dem Gase selbst diese Volumenergie inne wohne.

links vom Stempel befinde sich Wasserstoffgas, rechts Stickstoff. Wird von beiden Gasen der gleiche Druck auf den Stempel ausgeübt, so bleibt er in Ruhe, und es findet keine Energieübertragung von dem einen auf das andere Gas statt. Wir sehen also, dass der Energieübergang von den Energiemengen, die mit einander in Berührung kommen, gänzlich unabhängig ist. Das Gas rechts besitzt ja natürlich einen sehr viel grösseren Energieinhalt als das links, und wir können ihn uns, indem wir das Volum grösser wählen, noch beliebig erhöht denken. Ändern wir aber die Dichte eines der beiden Gase und damit den Druck, so gerät der Stempel sofort in Bewegung, das Volum des dichteren Gases vergrössert sich, das Gas verliert Volumenergie, das des anderen verkleinert sich, dieses gewinnt Volumenergie, und Gleichgewicht tritt erst ein, wenn der von beiden Gasen auf den Stempel ausgeübte Druck gleich geworden ist. Da wir uns jede Menge Volumenergie durch das Produkt $p \cdot v$ ausgedrückt denken können, so stellt sich uns die Energie, die wir stets mit E bezeichnen werden, als ein Produkt zweier Faktoren dar, $E = p \cdot v$. Dem einen Faktor p kommt, wie wir gesehen haben, die wichtige Eigenschaft zu, das Gleichgewicht zu regeln, und wir nennen diese Grösse die Intensitätsgrösse. Die andere Grösse v ist dann einfach gleich $\frac{\text{Energie}}{\text{Intensität}}$, sie bestimmt die Menge Energie, die bei gegebener Intensität in einem Gebilde vorhanden ist und heisst die Kapazitätsgrösse; in diesem Falle ist sie als Volum besonders anschaulich.

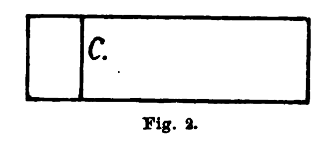


Fig. 2.

Man hat für verschiedene Energiearten eine solche Zerlegung in zwei Faktoren vornehmen können, es ist dies sehr zweckmässig, denn das Verständnis und die Beherrschung der Erscheinungen wird dadurch ausserordentlich erleichtert. Auch die elektrische Energie ist als das Produkt zweier bekannter Faktoren anzusehen; ich nenne sie schon jetzt $E = \pi \cdot \varepsilon$. Man nennt π die elektromotorische Kraft, die Spannung oder auch Potentialdifferenz und ε die Elektrizitätsmenge. Erstere Grösse stellt die Intensitätsgrösse, letztere die Kapazitätsgrösse dar, was aus den folgenden Seiten ersichtlich wird.

Da wir keinen Sinn für die elektrischen Erscheinungen haben, so sind die elektrischen Grundbegriffe nicht so, ich möchte sagen, sinnfällig wie etwa die Grundbegriffe bei den mechanischen Energien. Um mit ihnen sicher arbeiten und sich etwas unter ihnen vorstellen zu können, ist es nötig, die Wirkungen der elektrischen Energie experimentell zu studieren. Auch mit dem Begriff einer Arbeitseinheit oder dem eines Meters könnte man keine Vorstellung verknüpfen, wenn man nicht die Wirkung einer Arbeitseinheit gespürt und die Länge gesehen hätte, die man mit dem Namen Meter belegt hat.

Nehmen wir ein Gefäss, das durch eine poröse Thonplatte in zwei Teile geteilt ist, giessen in den einen Teil eine Kupfersulfatlösung, in den anderen Teil eine Zinksulfatlösung und stecken einen Kupferstreifen in die Kupfer-, einen Zinkstreifen in die Zinklösung, so haben wir eine Anordnung, die man ein galvanisches Element nennt. Verbinden wir den Kupfer- und den Zinkstreifen, die beiden Pole des Elementes, durch einen Metalldraht, so erwärmt sich der Draht. Bringen wir eine Magnetnadel in die Nähe des Drahtes, so wird sie aus ihrer Lage abgelenkt, und zerschneiden wir endlich den Draht und befestigen an den beiden Enden 2 Platinplatten, die, ohne sich gegenseitig zu berühren, in eine Kupferlösung tauchen, so nehmen wir auf der einen Platinplatte eine Ausscheidung von metallischem Kupfer wahr. Aus diesen Beobachtungen müssen wir schliessen, dass in dem Schliessungsdraht irgend etwas vor sich geht, denn wir nehmen jetzt bestimmte Wirkungen wahr, die ja, bevor wir den Kupfer- und den Zinkstreifen durch den Draht verbanden, nicht vorhanden waren. Wir fassen die Gesamtheit dieser Erscheinungen, die wir stets in der gleichen Weise von neuem beobachten können, kurz zusammen und sagen: es fliesst ein elektrischer Strom durch den Draht.

Von vornherein ist es ja denkbar, dass es auch einen Draht giebt, der zwar z. B. die Magnetnadel ablenkt, aber sich nicht erwärmt, der also nicht alle Eigenschaften des soeben besprochenen elektrischen Stromes zeigt, und dies ist auch früher von manchen vermutet worden. Thatsächlich ist dies nicht der Fall. Wir wissen aus langer Erfahrung, dass, wenn ein Draht eine der obigen drei Wirkungen zeigt, er auch stets

die beiden anderen sowie noch eine Reihe weiterer zeigt, die uns hier nicht interessieren. Dass manche Erscheinungen unter Umständen der Beobachtung entzogen werden können, ist eine Sache für sich.

Durch passende Anordnung können wir nun die Eigenschaften des elektrischen Stromes kennen lernen. Vertauschen wir, indem wir den Draht in seiner Lage belassen, die Verbindungen der beiden Pole mit den Drahtenden, so nehmen wir wiederum dieselben Erscheinungen wahr, nur mit dem Unterschied, dass die Magnetnadel nach der entgegengesetzten Richtung ausschlägt und dass sich Kupfer auf dem anderen Platinblech niederschlägt. Wir können demnach von einer Richtung des elektrischen Stromes sprechen.

Als das Nächstliegende erscheint nun weiterhin zu untersuchen, ob der Ausschlag der Magnetnadel oder die in einer bestimmten Zeit ausgeschiedene Kupfermenge stets gleich bleibt, bzw. wovon die Änderung abhängt. Zu dem Zweck verlängern wir den eingeschalteten Draht und finden, dass jetzt die in derselben Zeit ausgeschiedene Kupfermenge geringer geworden ist; bei einer Verkürzung des Verbindungsdrahtes wird sie dagegen grösser. Daraus müssen wir den Schluss ziehen, dass der elektrische Strom eine von den Umständen abhängige Stärke hat; wir bekommen den Begriff der Stromstärke. Wodurch ist die Stromstärke geringer geworden? Dadurch, dass ich den Draht verlängert habe. Und wodurch grösser? Dadurch, dass ich ihn verkürzt habe. Der Draht bietet also dem Durchgang des Stromes ein gewisses Hindernis, und wir sagen, der Draht besitzt einen gewissen Widerstand.

Je grösser der Widerstand, desto kleiner wird die Stromstärke, haben wir gefunden. Es entsteht nun die Frage, ob es irgend ein Mittel giebt, die Stromstärke auch bei gleichbleibendem Widerstand zu ändern. Und das Experiment antwortet mit ja. Verwenden wir statt des einen elektrischen Elementes deren zwei, indem wir den Zinkstreifen des einen mit dem Kupferstreifen des anderen verbinden, so bekommen wir jetzt (wo der Widerstand des Kreises durch Hinzukommen der zweiten Zelle sich sogar noch erhöht hat) eine viel grössere Stromstärke. Man hat den Eindruck, als ob sich der Druck, mit dem der elektrische Strom durch den Draht getrieben wird, geändert habe, und man kommt so dazu, von einer elektromotorischen Kraft des Stromes zu sprechen.

Ich kann wohl annehmen, dass nach den gegebenen Ausführungen die Worte Stromstärke, Widerstand, elektromotorische Kraft nicht mehr leere Begriffe sind, sondern anschauliche Bedeutung haben. Wir müssen nun dazu übergehen, Einheiten für diese Grössen festzusetzen. Wir gehen dazu nicht den wirklich gegangenen, sondern einen weit einfacheren Weg. Die elektromotorische Kraft, die ein oben beschriebenes Element, das nach seinem Erfinder Daniell-Element genannt wird, bei gleicher Konzentration der Zink- und Kupfersulfatlösung besitzt, setzen wir = rund 1,10 Einheiten und geben der Einheit den Namen Volt, für die Einheit des Widerstandes nehmen wir den Widerstand, den eine Quecksilbersäule von 106,3 *cm* Länge und 1 *qmm* Querschnitt bei 0^0 besitzt — sie hat den Namen Ohm, — und als Einheit der Stromstärke bezeichnen wir die, durch die in der Sekunde 0,328 *mg* Kupfer ausgeschieden werden; sie heisst ein Amper.[1]) Weswegen gerade diese Grössen als Einheiten genommen worden sind, braucht uns hier garnicht zu kümmern, das ist ein gesondertes Kapitel in der Geschichte der reinen Elektrizitätslehre.

Wir wissen schon, dass die Stromstärke einerseits von der elektromotorischen Kraft, andererseits vom Widerstande abhängig ist. Ohm hat die Annahme gemacht, die sich bisher ausnahmslos bewährt hat, dass die Stromstärke direkt proportional der elektromotorischen Kraft und umgekehrt proportional dem Widerstande ist. Wir können schreiben

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Elektromotorische Kraft}}{\text{Widerstand}}\, k,$$

wo k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet, der von den gewählten Einheiten abhängig ist. Die Einheiten sind aber hier so gewählt, dass, wenn in einem Stromkreise die elektromotorische Kraft 1 Volt vorhanden ist und der Widerstand 1 Ohm beträgt, die Stromstärke gerade 1 Amper ausmacht. Demnach ist

$$\text{Amper} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}},$$

[1]) Die Bezeichnungen Volt, Ohm, Amper, Coulomb und Farad (siehe später) sind abgeleitet von Volta, Ohm, Ampère, Coulomb, Faraday, Männern, die sich um die Entwickelung der Elektrizitätslehre grosse Verdienste erworben haben.

der Proportionalitätsfaktor ist in diesem Falle gleich 1; würden wir etwa als Einheit eine zehnmal so grosse Stromstärke gewählt haben, so würde er natürlich gleich 10 sein.

Wir sind nun schon in der Lage einzusehen, wie man unbekannte elektromotorische Kräfte oder Widerstände bestimmt. Wie man die Stromstärke J misst, ist ja ohne weiteres klar: man wiegt die in der Zeiteinheit ausgeschiedene Kupfermenge in Milligrammen, und diese dividiert durch 0,328 giebt die Stromstärke in Amper. Will ich den Widerstand eines Stromkreises finden, so nehme ich etwa ein Daniell-Element, das 1,10 Volt besitzt und messe die Stromstärke. Sie habe den Betrag $= \frac{1}{1000}$ Amper, dann muss nach dem Ohm'schen Gesetz W, der Widerstand,

$$\frac{1,10}{\frac{1}{1000}} = 1100 \text{ Ohm}$$

sein. Schalte ich in diesen selben Stromkreis, ohne den Widerstand zu ändern, statt des Daniells eine unbekannte elektromotorische Kraft π ein, so kann ich durch neue Messung der Stromstärke π leicht in Volt ausdrücken. Ergiebt sich für die Stromstärke beispielsweise $\frac{1}{100}$ Amper, so ist π

$$= \frac{1}{100} \cdot 1100 = 11,0 \text{ Volt.}$$

Um zu einer noch klareren Anschauung in Betreff des elektrischen Stromes zu gelangen, wollen wir die Analogie mit einem Flüssigkeitsstrom verwerten. Der elektromotorischen Kraft entspricht der Druck, dem elektrischen Widerstand der Reibungswiderstand des Wassers, der elektrischen Stromstärke die Wasserstromstärke. Wenn man sagt, der Fluss besitzt eine gewisse Stromstärke, so heisst das, in der Zeiteinheit geht eine gewisse Menge Wasser durch den Querschnitt. Die Einheit der Stromstärke beim Wasser ist in der Wissenschaft nicht festgesetzt worden, man könnte etwa die Stromstärke eins nennen, bei der in der Zeiteinheit 1 *cbm* Wasser durch den Querschnitt hindurchgeht. Wie wir nun beim Wasserstrom von einer Wassermenge sprechen, so werden wir zweckmässig auch beim elektrischen Strom von einer Elektrizitätsmenge sprechen,

ohne dass wir uns aber etwas Stoffliches darunter vorzustellen brauchen, und wir sagen: bei der Stromstärke ein Amper geht die Elektrizitätsmenge eins = 1 Coulomb durch den Querschnitt in der Zeiteinheit. Die gesamte durch den Querschnitt eines Leiters gegangene Elektrizitätsmenge bekommen wir demnach durch Multiplikation der Stromstärke mit der Zeit.

Allgemein unterscheidet man in der Elektrizitätslehre zwischen elektromotorischer Kraft einerseits und Potential oder Spannung bezw. Potentialdifferenz oder Spannungsdifferenz anderseits. Die elektromotorische Kraft bedeutet den im Element vorhandenen Potentialsprung, also bei konstantem Element eine unveränderliche Grösse, und ist dem konstanten Anfangsdruck zu vergleichen, mit dem eine Wassermasse durch ein Rohr getrieben wird. Das Potential oder die Spannung stellt mir den längs der Leitung wechselnden »elektrischen Druck« an den einzelnen Stellen dar.

In jeder Physikvorlesung wird folgender Versuch vorgeführt: Durch eine ziemlich enge Röhre wird Wasser unter einem bestimmten Druck getrieben, an verschiedenen Punkten der Röhre sind Wasserstandsrohre angebracht (s. nebenstehende Fig. 3); die Standhöhe des Wassers giebt mir den Druck an, mit dem das Wasser an der betreffenden Stelle noch durch das Rohr getrieben wird. Betrachten wir den Teil der Röhre von a bis b, so ist der Druck von H bis zu h gefallen, mit letzterem Druck tritt die Flüssigkeit aus der Röhre hinaus. Die Arbeitsmenge, die ich gewinnen kann, wenn eine Wassermenge M unter dem Druck p (pro qcm) durch ein Rohr sich bewegt, ist Mp. Während sich die Wassermenge M von a bis b bewegt hat, ist also ihre Leistungsfähigkeit von MH auf Mh gesunken. Die Energiemenge $M(H - h)$ ist dazu verbraucht worden, um die Reibung zu überwinden, d. h. sie ist in Wärme umgewandelt worden, die sich in der Umgebung zerstreut und für uns verloren geht.

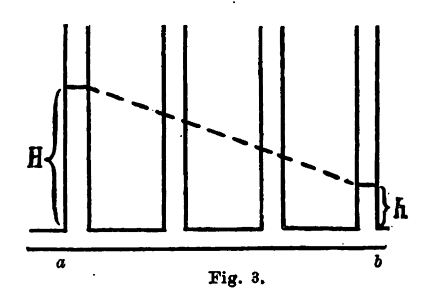


Fig. 3.

Nur die Arbeitsmenge Mh steht mir zu freier Verfügung, diese kann ich in irgend welcher Form zum Treiben von Turbinen u. s. w. verwerten. Es ist ohne weiteres klar, wie sehr es auf die Grösse des Zuleitungsrohres ankommt. Je grösser ich dieses wähle, desto geringer mache ich die Reibung, und desto mehr Arbeit wird zum Gebrauch bleiben.

Ähnliche Verhältnisse finden wir beim elektrischen Strom. Der Draht AB (Fig. 4) stelle einen ausgespannten Stromkreis vor. Ebenso wie beim Wasser den Druck durch Wasserstandsrohre oder Manometer können wir hier die Spannung durch Elektrometer (siehe weiter unten) messen. Wir finden für A die Spannung (hier-elektromotorische Kraft) π, für B dagegen 0,

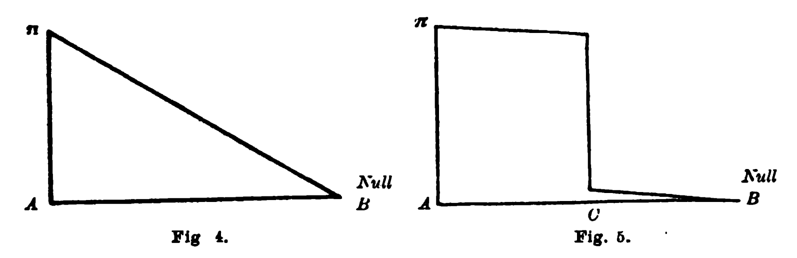


Fig 4. Fig. 5.

wenn B mit der Erde leitend verbunden ist. Weiterhin, genau so wie oben, verfügen wir, wenn wir die Elektrizitätsmenge s durch den Stromkreis hindurchgehen lassen, in A über die elektrische Energie πs, in B über 0. Die gesamte Energie πs ist auf dem Wege in Wärme verwandelt worden und für uns verloren gegangen. Verlangen wir jedoch an irgend einem Punkte des Stromkreises eine Arbeitsleistung, z. B. durch Zersetzung einer Lösung, so können wir fast die gesamte elektrische Energie in nutzbare Arbeit umwandeln, und zwar ist es ganz gleichgültig, an welcher Stelle wir die Arbeit leisten lassen; nur ein kleiner Teil, der vom gewählten Material, seinem Querschnitt u. s. w. abhängig ist, geht für uns stets als Wärme verloren. Schalten wir die Lösung etwa in C ein, so zeigt uns das Elektrometer obenstehenden Abfall (Fig. 5) an, wenn man zur Zersetzung der Lösung nahezu die Energiemenge πs braucht. Figur 6 zeigt uns den Abfall der Spannung, wenn der Arbeitsverbrauch nur halb so gross ist. Analog können wir auch die beim vorher betrachteten Wasserstrom verloren gegangene Energiemenge $M(H—h)$ fast ganz in nutz-

bare Arbeit umsetzen. Schliesse ich z. B. das Rohr bei b, so steigt der Druck sofort von h bis H, und ich verfüge nun über die Energiemenge MH an diesem Punkt, die ich nach Belieben umsetzen kann. Der Wasserstrom unterscheidet sich vom elektrischen insofern er mit einer gewissen kinetischen Energie das Leitungsrohr verlassen kann, welche Eigenschaft dem anderen abgeht.

Haben wir irgend einen galvanischen Stromkreis, so können wir uns stets den soeben geschilderten Fall herstellen: An einem Punkte hat die Spannung den grössten Wert und fällt, falls keine Arbeitsleistung verlangt wird, bei gleichem Widerstand des Stromkreises gleichmässig bis zu 0 ab. Ist

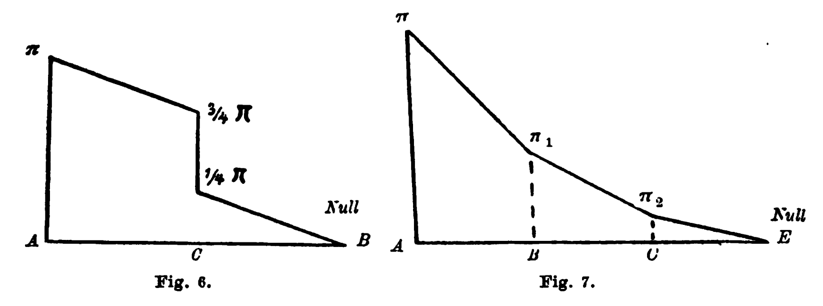


Fig. 6. Fig. 7.

irgend eine Arbeit zu leisten, wozu eine bestimmte elektrische Energie und demnach eine bestimmte Spannung erforderlich ist, so fällt an dem Punkt, wo die Arbeit gefordert wird, die Spannung um den betreffenden Wert. Ist dieser Abfall $= p$, so verteilt sich der Abfall des zur Arbeitsleistung nicht verwendeten Restes der Spannung, $\pi - p$, gleichmässig über den ganzen Stromkreis.

Hat der Stromkreis nicht in allen Teilen den gleichen Widerstand, so verteilt sich der Abfall der überschüssigen Spannung proportional dem Widerstand. Ist z. B. der Widerstand der Strecke AB (s. Fig. 7) doppelt so gross als der von BC und viermal so gross als der von CE, und ist π die Spannung des aus diesen drei Teilen sich zusammensetzenden Stromkreises, so geschieht der Abfall in der gezeichneten Weise. Es ist dies eine notwendige Folgerung aus dem schon erwähnten Ohm'schen Gesetz: $J = \frac{\pi}{W}$ Das Ohm'sche Gesetz gilt nämlich sowohl für den ganzen Stromkreis als auch für jeden beliebigen

Teil. Der für einen Teil in Betracht kommende Wert von π ist der Spannungsunterschied zwischen den beiden Enden des Teiles, und W ist der Widerstand des Teiles. Für Figur 7 gilt demnach, da in jedem Stromkreise die Stromstärke in allen Punkten unabhängig vom Widerstand u. s. w. gleich ist, was ja bekanntlich auch beim Wasserstrom der Fall ist:

$$J = \frac{\pi}{AB + BC + CE} = \frac{\pi - \pi_1}{AB} = \frac{\pi_1 - \pi_2}{BC} = \frac{\pi_2}{CE}.$$

Folglich müssen sich die Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Punkten verhalten wie die entsprechenden Widerstände.

Ob der Widerstand durch ein Metall oder eine Flüssigkeit gebildet wird, ist gleichgültig. Bei einem galvanischen Element z. B., dessen beide Pole durch einen Draht verbunden sind, setzt sich der Gesamtwiderstand des Stromkreises zusammen aus dem äusseren Widerstand, dem des Drahtes, und dem inneren Widerstand, gewöhnlich dem der Flüssigkeit, die im Element vorhanden ist, beim schon beschriebenen Daniell-Element dem der Zink- und Kupfersulfatlösung. Ist der äussere Widerstand etwa gleich 1000 Ohm, der innere gleich 100 Ohm, so beträgt der Abfall der Spannung, wenn die elektromotorische Kraft des Elementes 1,10 Volt ist, für den ersten 1 Volt, für den letzten 0,1 Volt. Man unterscheidet nun die elektromotorische Kraft eines Elementes und seine »Klemmspannung«; unter letzterer versteht man den Spannungsunterschied, der zwischen den beiden Polen längs des äusseren Widerstandes stattfindet. Für das Daniell-Element im obigen Fall ist die Klemmspannung 1 Volt. Wird der äussere Widerstand immer grösser gemacht, so nähert sich die Klemmspannung immer mehr der elektromotorischen Kraft des Elementes, und wird der Widerstand unendlich gross, d. h. ist das Element ungeschlossen, so werden die beiden Grössen identisch. Mit Ausnahme dieses letzten Falles ist also die Klemmspannung stets kleiner als die elektromotorische Kraft und hängt ab von dem Verhältnis des äusseren zum inneren Widerstand.

Wir haben bisher lediglich aus Analogie angenommen, dass der Ausdruck πs die elektrische Energie darstellt; vielleicht thut dies jedoch ein anderer Ausdruck, etwa πs^2? Wir können aber leicht experimentell die Richtigkeit unserer Annahme darthun; zugleich werden wir dabei das elektrische

Wärmeäquivalent berechnen. Es herrsche in einem Stromkreis die elektromotorische Kraft π, ausgedrückt in Volt, oder mit anderen Worten: es falle in einem Stromkreis die Spannung vom Maximalwert π bis 0 ab. Ich will hier einschalten, dass der Anfänger leicht geneigt ist, sich durch den zuerst gebrauchten Ausdruck in die Irre führen zu lassen, und anzunehmen pflegt, dass der Wert π für die Spannung im ganzen Stromkreis unverändert bleibt. Dies ist jedoch, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall. Sodann fliesse in der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge ε durch den Querschnitt, ausgedrückt in Coulomb, oder, wie wir auch sagen können, denn Elektrizitätsmenge in der Zeiteinheit bedeutet ja Stromstärke, es herrsche die Stromstärke ε, ausgedrückt in Amper. Denken wir uns den ganzen Stromkreis in ein Kalorimeter gesetzt, so muss, da die elektrische Energie, wenn wir keine Arbeit leisten lassen, sich vollständig in Wärme umsetzt, sich in der Zeiteinheit eine Wärmemenge entwickeln, die gleichwertig ist dem Produkt $\pi\varepsilon$, vorausgesetzt, dass mir dieses die elektrische Energie darstellt. Nehme ich nun einen anderen Stromkreis, in dem wir die elektromotorische Kraft $\frac{\pi}{2}$ und die Stromstärke 2ε haben, so muss die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge der obigen gleich sein, da $\frac{\pi}{2} \cdot 2\varepsilon = \pi\varepsilon$ ist. Ebenso muss bei jeder beliebigen Änderung von π und ε, insofern nur das Produkt den gleichen Wert behält, die in der Zeiteinheit entwickelte Wärme gleich bleiben. Dies ist nun in der That der Fall. Lasse ich weiterhin bei gleichbleibendem ε die elektromotorische Kraft $= 2\pi$ werden, so wird auch eine doppelte Wärmemenge erzeugt u. s. w. Damit ist bewiesen, dass das Produkt $\pi\varepsilon$ die elektrische Energie darstellt. — Die Berechnung des elektrischen Wärmeäquivalentes ist nun ausserordentlich einfach. Die Einheit der elektrischen Energie drücke ich natürlich aus durch das Produkt 1 Volt mal 1 Coulomb. Ich brauche nur die Wärmemenge zu messen, die entwickelt wird, wenn 1 Coulomb mit der elektromotorischen Kraft 1 Volt durch einen Stromkreis getrieben ist, oder anders ausgedrückt, wenn 1 Coulomb einen Abfall von 1 Volt erlitten hat, unabhängig vom Widerstand, denn dieser bestimmt nur die Zeit, in der dieser Abfall sich vollzieht, und der Begriff

der Arbeit ist unabhängig von der Zeit. Sind dies K Kalorien, so bedeutet $\frac{1}{K}$ das elektrische Wärmeäquivalent. Es zeigt an, wieviel elektrische Einheiten einer Wärmeeinheit gleichwertig sind. Es ist gefunden worden, dass

Volt $\times$ Coulomb $= 0{,}236$ cal oder

$4{,}24 \cdot$ Volt $\times$ Coulomb $= 1$ cal sind.

Das mechanisch-elektrische Äquivalent ist, da 1 cal $= 43280$ *gr* · *cm*, Volt $\times$ Coulomb $= 10210$ *gr* · *cm*.

πs stellt mir die elektrische Energie dar, die ich in einem Drahtstück zur Verfügung gehabt habe, zwischen dessen Enden die Potentialdifferenz π herrscht und durch dessen Querschnitt die Elektrizitätsmenge s hindurchgegangen ist. Lasse ich sie sich vollkommen in Wärme umwandeln, so gilt

$$\pi \cdot s = k \cdot A,$$

wo A die gesamte entstandene Wärmemenge und k einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Nenne ich die zugehörige Stromstärke i, so habe ich $\pi \cdot i = k \cdot a$,
wo a die in der Zeiteinheit umgewandelte Wärmemenge bedeutet. Nach dem Ohm'schen Gesetz ist nun

$$\pi = k' \cdot i \cdot W.$$

Substituiere ich, so bekomme ich

$$i^2 \cdot W = k'' \cdot a.$$

Die in einem Stromkreise (oder Teil eines Stromkreises) in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ist proportional dem Widerstand und dem Quadrat der Stromstärke. Dieses Gesetz wird nach dem Entdecker das Joule'sche Gesetz (1841) genannt, und seine experimentelle Bestätigung bildet umgekehrt eine Gewähr für die Richtigkeit des Ohm'schen Gesetzes.

Wähle ich zu Einheiten für a, W und i die Kalorie, das Ohm und das Amper, so ist die in der Zeiteinheit entwickelte Anzahl Kalorien

$$= 0{,}236 \cdot \text{Amper}^2 \cdot \text{Ohm.}$$[1]

---

[1] Folgende Angaben könnten noch von Interesse sein. 1 Voltcoulomb wird auch ein Joule genannt und ist in Erg ausgedrückt $= 10^7$; 1 Voltamper, auch ein Watt genannt, ist $= \frac{1}{9{,}81}$ Sekundenkilogrammmeter $= \frac{1}{736}$ Pferdestärke $= 10^7$ Sekunden-Erg. 1 Erg ist $= 980{,}6$ *g* · *cm*

Denn Volt · Amper = Amper^2 · Ohm stellt mir die in der Zeiteinheit zur Verfügung stehende elektrische Energie dar. Eine solche Einheit in Wärme umgesetzt, ist = 0,236 · 1 cal; χ Einheiten = 0,240 χ cal. Die vorhandene Anzahl von Einheiten (χ) wird nun gerade durch das jeweilige Produkt Amper^2 · Ohm ausgedrückt und daher die gegebene Beziehung.

Kapazität. Kurz sei noch an dieser Stelle der elektrischen Kapazität (c) (die sogenannte »elektrische Kapazität« hat nichts mit dem Kapazitätsfaktor der elektrischen Energie, der Elektrizitätsmenge, zu thun) gedacht, eines Begriffes, der allerdings mehr bei der statischen Elektrizität in Anwendung kommt. Man versteht hierunter das Aufnahmevermögen eines Körpers für Elektrizität; dieses wird offenbar einmal von der Natur des Körpers und sodann von dem Druck abhängen, unter dem die Elektrizitätsmenge steht. Bei gleichem Druck verhalten sich die Kapazitäten verschiedener Körper wie die auf ihnen befindlichen Elektrizitätsmengen. Nehmen wir etwa Körper, auf deren Oberflächen die gleichen Elektrizitätsmengen vorhanden sind, die jedoch unter verschiedenem Druck stehen, so verhalten sich die Kapazitäten umgekehrt wie die Drucke. Es gilt allgemein $c = \frac{s}{\pi}$. Als Einheit gilt das Farad. Man bezeichnet damit die Kapazität eines Kondensators, der mit der Elektrizitätsmenge 1 Coulomb auf die Spannung 1 Volt gebracht werden kann.

Positive und negative Elektrizitätsmengen. Wir haben bisher den elektrischen Strom in Analogie mit einem Flüssigkeitsstrom gestellt, und diese Analogie ist besonders für den Anfang nützlich und erleichtert die Beherrschung der Erscheinungen. In der That liegen aber, wie schon angedeutet, die Verhältnisse etwas verwickelter. Schalte ich in einen Stromkreis etwa eine Lösung von Kupferchlorid ein in der Art, wie es früher angegeben ist, so nehme ich an der einen Platinplatte eine Ausscheidung von metallischem Kupfer, gleichzeitig aber an der anderen eine Ausscheidung von Chlor wahr. Wenn die Ausscheidung des Kupfers die Vorstellung erweckt, als ob das in der Flüssigkeit gelöste Kupfer durch den elektrischen Strom nach der einen Elektrode hingeführt und dort niedergeschlagen werde, so giebt die Entwickelung von Chlor an der anderen Elektrode zu dem Glauben Anlass, als

ob das in der Flüssigkeit vorhandene Chlor in der entgegengesetzten Richtung bewegt werde. Wir kommen so, aus der wahrnehmbaren Bewegung ponderabler Materie unter dem Einfluss des Stromes, zu der Annahme, dass wir dem elektrischen Strom nicht wie dem Wasserstrom eine einseitige, sondern gleichzeitig zwei entgegengesetzte Bewegungsrichtungen zuzuschreiben haben. Wir wissen nun aber aus den Anfangsgründen der statischen Elektrizitätslehre, dass wir zwei Arten von Elektrizitätsmengen zu unterscheiden haben, die man mit den Namen positiv und negativ kennzeichnet, und so ergiebt sich die Schlussfolgerung, dass der elektrische Strom in der gleichzeitigen Bewegung der positiven Elektrizitätsmenge in der einen und der negativen Elektrizitätsmenge in der entgegengesetzten Richtung bestehen wird; eine Schlussfolgerung, die durch die bald zu besprechenden elektrometrischen Versuche gestützt wird. Die Kupferteilchen bewegen sich stets in der Richtung der positiven, die Chlorteilchen in der Richtung der negativen Elektrizität.

Es zeigen sich also bei der elektrischen Energie anders gestaltete Verhältnisse als bei der mechanischen Energie. Volum $\times$ Druck stellt eine Energiemenge vor; für den Kapazitätsfaktor, das Volum, gilt das Gesetz, dass seine Grösse unabänderlich ist. Wir kennen auch nur eine Art von Volum. Bei der elektrischen Energie haben wir zwei Arten von Kapazitätsfaktoren $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$, für diese Faktoren gilt das Gesetz, dass eine Menge $+\varepsilon$ sich mit einer gleichgrossen Menge $-\varepsilon$ zu 0 vereinigt und dass die gesamten vorhandenen Mengen $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$ zusammengebracht 0 geben.

Wir müssen uns hier daran gewöhnen, etwas abstrakt denken zu lernen; wir dürfen nicht fordern, dass eine Elektrizitätsmenge sich uns als etwas ebenso Handgreifliches darstellt als etwa die Materie. Und bei schärferem Nachdenken finden wir, dass, wenn uns der Ausdruck Materie verständlich erscheint, wir eigentlich keinen Grund haben, den Ausdruck Elektrizitätsmenge unverständlich zu finden. Werden wir uns doch erst einmal klar, was wir unter Materie verstehen! Wir sprechen von »Materie«, wenn wir an einem Orte eine bestimmte Summe von Eigenschaften wahrnehmen. Die eine Eigenschaft ist z. B. die der Raumerfüllung d. h. des Vorhandenseins einer bestimmten Menge von Volumenergie. Drücke ich die Materie,

so will ich ihr Volumen verkleinern, dazu gehört ein Arbeitsaufwand, und diesen spüre ich. Von dem Vorhandensein einer Elektrizitätsmenge spreche ich ebenfalls, wenn ich eine Summe bestimmter Eigenschaften an einem Orte wahrnehme. Diese Eigenschaften sind jedoch anderer Art als die vorherbesprochenen. Eine Raumerfüllung, eine Volumenergie, kommt z. B. der Elektrizitätsmenge nicht zu, deshalb ist sie nicht mit Händen zu greifen. Man fragt häufig, was haben wir uns unter einer Elektrizitätsmenge zu denken? Oder welcher Natur ist die Elektrizität? Man fragt aber niemals, welcher Natur ist die Materie? Mir scheinen beide Fragen gleich müssig. Die Worte »Materie« und »Elektrizitätsmenge« sind nichts weiter als zusammmenfassende Ausdrücke für eine Reihe bestimmter Eigenschaften.

Reiben wir eine Siegellackstange mit einem wollenen Tuch, so setzen wir mechanische Arbeit in elektrische Energie um. Stets zeigen sich aber beide Körper, sowohl der reibende als der geriebene, elektrisch, der eine negativ, der andere positiv elektrisch. Es ist ein Naturgesetz, dass, falls elektrische Energie entsteht, sie stets an zwei räumlich getrennten Orten auftritt, die im übrigen ausserordentlich nahe bei einander liegen können; es hängt dies mit den beiden vorhandenen Kapazitätsfaktoren zusammen. Man spricht gewöhnlich, und wir haben es auch gethan, von einer Elektrizitätsmenge ε, die durch den Querschnitt eines Stromkreises geht, und bezeichnet als Richtung des Stromes die Richtung, in der sich die Kupferteilchen in der Lösung bewegen. Thatsächlich geht aber stets die Menge $+\frac{\varepsilon}{2}$ in dieser, die Menge $-\frac{\varepsilon}{2}$ in der entgegengesetzten Richtung.[1]) Die Bewegung positiver Elektrizität in der einen Richtung ist jedoch gleichwertig der Bewegung negativer Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung, und wir sind formal berechtigt und thun es um der Einfachheit willen, dass wir nur von der Bewegung der Elektrizitätsmenge ε in einer Richtung, in der der Wanderung der Kupferteilchen, sprechen. Wir müssen jedoch stets vor Augen haben, dass diese Ausdrucksweise nicht dem wirklichen Thatbestande ent-

[1]) Ausnahmen von dieser Regel sind beim Kapitel, das über die Überführungszahlen handelt, besprochen.

spricht. Die im Folgenden abzuhandelnden elektrometrischen Messungen an einem Stromkreise würden wir beispielsweise sonst gar nicht verstehen können.

Elektrometrische Messungen. Für den Intensitätsfaktor der Wärmeenergie, die Temperatur, kennen wir einen absoluten Nullpunkt = — 273° C. Auch für den Druck ist ein absoluter Nullpunkt vorhanden, von dem aus wir die Zählung bewerkstelligen: im luftleeren Raum herrscht der Druck Null. Von absoluten Geschwindigkeiten dagegen können wir nicht sprechen, wir können nur die relativen Geschwindigkeiten messen. Für unsere gewöhnlichen Messungen setzen wir die Geschwindigkeit, mit der sich die Erde bewegt, gleich Null. Sagen wir also, dieser Körper hat die Geschwindigkeit v, so heisst das, die Differenz zwischen seiner absoluten Geschwindigkeit und der absoluten der Erde ist gleich v. Ganz ähnlich verhält es sich mit dem Intensitätsfaktor der elektrischen Energie. Auch dieser tritt stets nur in Gestalt von Differenzen auf, einen absoluten Nullpunkt, von dem aus wir zählen, kennen wir nicht. Man setzt willkürlich die Spannung, die auf der Erdoberfläche vorhanden ist, gleich Null. Wollen wir einen Punkt eines Stromkreises auf die Spannung Null bringen, so haben wir nur diesen Punkt durch eine gute Leitung mit der Erdoberfläche zu verbinden, wir machen ihn dadurch gewissermassen zu einem Teil der Oberfläche selbst.

Gemessen werden elektrische Spannungen durch Elektrometer. (Von den galvanometrischen Messungen sei hier abgesehen.) Es giebt davon eine Menge Konstruktionen, die uns hier nicht weiter angehen; das Prinzip ist bei allen gleich. Nehmen wir, um die Wirkungsart dieses Instrumentes verstehen zu lernen, zur Erläuterung das bekannte Goldblattelektrometer. Zuerst verbinden wir es mit der Erde, um es auf das Potential Null zu bringen: die Blättchen fallen zusammen. Legen wir es nun an einen Punkt an, dessen Spannung gemessen werden soll, so wird von diesem aus je nachdem positive oder negative Elektrizität in das Elektrometer eintreten. Je mehr übertritt, desto grösser wird die auf den Blättchen sich ansammelnde Energiemenge, die Wirkungen wachsen an, und die Blättchen gehen immer weiter aus einander. Die Menge der übertretenden Energie ist aber abhängig vom Druck, und

somit giebt mir der Ausschlag der Blättchen ein Mass für die Spannung. Man kann nun das Elektrometer aichen und so direkt an ihm den Druck in Volt ablesen.

Wir werden uns jetzt einen gleichmässigen Stromkreis (mit genügend grossem Widerstand) denken, der in den Punkten *AB* (Fig. 8) eine Quelle elektrischer Energie von der Spannung 2 Volt besitzt, und das Elektrometer an verschiedene Punkte des Kreises anlegen, während wir andere abwechselnd mit dem Erdboden verbinden.

Verbinden wir zuerst die Mitte *C* leitend mit dem Erdboden, so finden wir beim Anlegen des Elektrometers an *A* den Entstehungsort für positive Elektrizitätsmengen, dass sich das Elektrometer positiv geladen zeigt und eine Spannung von

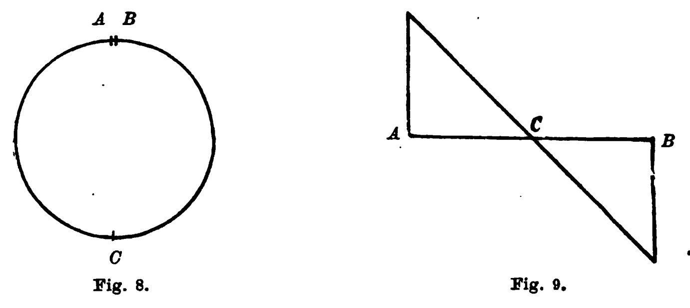


Fig. 8. Fig. 9.

1 Volt aufweist. Beim Anlegen an *B*, den Entstehungsort für negative Elektrizitätsmengen, bekommen wir das Elektrometer wiederum bis zu 1 Volt geladen, aber nun negativ. Im Punkte *C* zeigt das Elektrometer keine Ladung an. Zwischen *A* und *C* und *C* und *B* können wir alle möglichen Spannungen zwischen 0 und 1 Volt bekommen, der Abfall ist immer proportional dem Widerstande, nur ist im ersten Fall das Elektrometer stets positiv, im zweiten stets negativ elektrisch geladen. Die gleiche Anordnung ist vorhanden, wenn kein Punkt mit der Erde verbunden d. h. der Stromkreis isoliert ist. Ist dagegen *B* zur Erde abgeleitet, so erweist sich das Elektrometer beim Anlegen stets positiv elektrisch. Die Spannung beträgt in *A* 2 Volt, in *C* 1 Volt, in *B* Null, dazwischen die entsprechenden Abstufungen. Bei Ableitung von *A* zur Erde bekommen wir überall nur Anzeige von negativer Elektrizität und in *B* 2 Volt, in *C* 1 Volt, in *A* Null.

Wie zu sehen, liegen die Verhältnisse schon sehr übersichtlich, und durch eine graphische Darstellung können wir sie noch besser überblicken. Den eben beschriebenen Stromkreis mit den Punkten A und B denken wir uns aufgerollt und als Abscisse eines Koordinatensystems. In den einzelnen Punkten werden die zugehörigen Spannungen als Ordinaten aufgetragen; die Linie AB selbst stelle den Ort für die Spannung Null vor, die Spannungen, bei denen positive Elektrizitätsmengen vorhanden sind, werden nach oben, die mit negativen Elektrizitätsmengen nach unten hin eingetragen. Nach dieser Festsetzung werden die soeben behandelten drei Fälle durch Fig. 9, 10, 11 graphisch dargestellt. Ich kann nun, wie

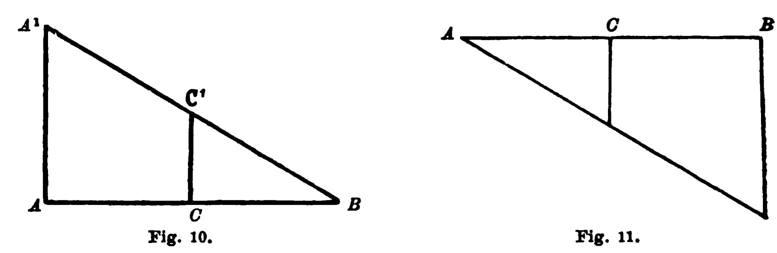


Fig. 10. Fig. 11.

leicht ersichtlich, wenn ich, nach leitender Verbindung eines beliebigen Punktes des Stromkreises mit der Erde, mir den experimentell festgestellten Wechsel der Spannung für diesen bestimmten Fall auf die angegebene Weise veranschaulicht habe, ohne weiteres den Verlauf der Spannung für die Verbindung irgend eines anderen Punktes mit der Erde bekommen, indem ich mir durch den Punkt der Linie, die mir die Veränderung der Spannung anzeigt, welcher jetzt den Wert Null bekommt, eine Parallele zur Abscisse gelegt und die alte Abscisse entfernt denke. Aus Fig. 10 bekomme ich beispielsweise sofort Fig. 9, wenn ich durch C^1 eine Parallele zu AB ziehe, und Fig. 11, wenn ich die Parallele durch A^1 lege. Denn ich habe ja in diesen beiden Fällen einmal den Punkt C mit der Erde verbunden, infolgedessen wird die zugehörige Spannung $C^1 = 0$, das andere Mal den Punkt A abgeleitet, was die zugehörige Spannung A^1 auf Null fallen lässt.

Wird vom Strom Arbeit geleistet und findet deshalb an einem Punkte ein plötzlicher Potentialabfall statt, so ändert das im allgemeinen nichts.

Es bleibt mir noch übrig, auf eine Eigenart der elektrischen Energie hinzuweisen. Habe ich zwei gleiche Quellen elektrischer Energie, und verbinde ich den Entstehungsort für negative Elektrizitätsmengen, den negativen Pol, der einen mit dem positiven Pol der anderen, so habe ich jetzt eine Anordnung mit doppelt so grosser elektromotorischer Kraft. Zwei Daniell-Elemente z. B., auf solche Weise verbunden, geben eine elektromotorische Kraft von 2,20 Volt. Wir haben hier ganz andere Verhältnisse wie etwa bei der Temperatur. Zwei Stäbe, die an dem einen ihrer Enden die Temperatur 0^{0}, am anderen 100^{0} haben, kann ich auf keine Art so an einander bringen, dass eine Temperaturdifferenz von 200^{0} herauskommt. Es gilt das Gesetz für die elektrische Energie, dass die zwischen zwei Punkten einmal vorhandene Potentialdifferenz unabhängig davon ist und sich nicht ändert, man mag den einen Punkt auf jedes beliebige Potentialniveau bringen, und zufolge diesem Gesetz kann man durch Hintereinanderschalten von Elektrizitätsquellen beliebig hohe elektromotorische Kräfte erzeugen. Ist der negative Pol eines Daniells zur Erde abgeleitet, so zeigt der positive Pol die Spannung + 1,10 Volt, verbinde ich hiermit den negativen des zweiten Daniells, so kommt auch dieser auf die gleiche Spannung, und der positive zeigt die Spannung 2,20 Volt an u. s. w.

Durch Nebeneinanderschalten mehrerer Elemente d. h. durch die Verbindung der gleichartigen Pole mit einander kann keine Erhöhung der elektromotorischen Kraft bewirkt werden, wohl aber wird der innere Widerstand verringert.

Ich sehe absichtlich von jeder sogenannten »Erklärung« ab, wie das Strömen der beiden Elektrizitäten im Drahtkreise und die von dem Elektrometer gemessenen Spannungen an dem betreffenden Ort des Kreises zu Stande kommen. Auf die dargestellte Weise können wir alle einschlägigen Verhältnisse mit Leichtigkeit überblicken, und weiter wollen wir ja nichts. Wem es Vergnügen macht, der kann sich ja noch spezielle Vorstellungen von einzelnen Vorgängen machen, die fast stets auf mehr oder weniger passende mechanische Analogien hinauslaufen; zweckmässig erscheint mir dies an diesem Platze nicht. —

Nachdem wir so die Grundlagen für das Verständnis des elektrischen Stromes gewonnen haben, können wir in die

spezielle Elektrochemie eintreten. Wir leiten diesen Übergang durch einen kurzen Abriss der ältesten Geschichte der Elektrizitätslehre überhaupt ein, der uns dann bald zu den Anfängen der Elektrochemie und damit zu unserem eigentlichen Thema führt. Wer sich ausführlich über Einzelheiten unterrichten will, der sei auf Ostwald's »Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre« sowie auf Wiedemann's »Lehre von der Elektrizität« verwiesen.

II.

Entwickelung der Elektrochemie bis zur Gegenwart.

Nicht viel über 2000 Jahre ist es her, seit die ersten elektrischen Erscheinungen wahrgenommen worden sind. Thales hat, wie es scheint, die Beobachtung gemacht, dass der Bernstein, ἤλεκτρον, unter Umständen die Fähigkeit erlangt, leichte Körper wie Holzschnitzel, Federn u. s. w. anzuziehen. Später fand man, dass auch anderen Stoffen als dem Bernstein die gleiche Fähigkeit zukommt, und man bezeichnete dann diese Eigenschaft als eine dem »ἤλεκτρον ähnliche«, was dann späterhin kurz in »elektrische« überging. Die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität sind natürlich den Alten seit undenklichen Zeiten bekannt gewesen, denn Gewitter und das, was wir jetzt Elmsfeuer nennen, sind und waren namentlich in den südlichen Gegenden keine Seltenheiten; man war jedoch weit davon entfernt, diese Phänomene als »elektrische« anzusprechen. Bis vor 300 Jahren waren überhaupt unsere Kenntnisse der Elektrizität höchst mangelhaft; erst durch William Gilbert wurden sie Anfang des 17. Jahrhunderts etwas vermehrt. Er lehrte zu den sehr wenigen bis dahin bekannten Stoffen, die durch Reiben elektrisch werden, eine ganze Menge neuer kennen und zeigte, dass anderen wiederum, wie den Metallen, diese Fähigkeit abgeht. Zugleich betonte er die Notwendigkeit, die Körper zu reiben, damit sie elektrisch werden. Von nun an wurde dem Studium der Elektrizität ein grösseres Interesse entgegengebracht, namentlich erfand man bald Hülfsmittel, stärkere elektrische Wirkungen zu erzeugen, und 1733 wurde von Dufay der wichtige Satz zuerst ausgesprochen, dass es zwei entgegengesetzte Elektrizitäten gebe, die er als Glas- und als Harzelektrizität von einander unterschied. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts hatte sich die Kenntnis bereits derartig erweitert, dass man 5 Arten von Elektrizitätsquellen unterschied. Die gewöhnliche und bis auf Franklin einzige Quelle war die Reibung, letzterer fügte die Atmosphäre als zweite hinzu. Eine dritte wurde von Wilke

entdeckt: Beim Erstarren geschmolzener Substanzen entsteht Elektrizität, die er electricitas spontanea nannte. Als eine vierte hatte sich die Erwärmung des Turmalins erwiesen und als fünfte und letzte der lebende tierische Organismus: man hatte die Fähigkeit des Zitterrochens, Zitteraals und Zitterwels, elektrische Schläge zu erteilen, mit Sicherheit erkannt.

Das Jahrhundert sollte nicht zu Ende gehen, ohne dass eine weitere und viel ergiebigere Elektrizitätsquelle den oben genannten hinzugefügt werden konnte. Im Jahre 1790 machte, wie eine Überlieferung berichtet, die Frau von Aloisio Galvani, medizinischem Professor an der Universität zu Bologna, zufällig die Beobachtung, dass ein Froschpräparat, dessen Kruralnerven mit der Spitze eines Skalpells in Berührung waren, stets in Zuckung geriet, so oft vermittelst der im Zimmer befindlichen Elektrisiermaschine Funken hervorgerufen wurden. Sie machte ihren Mann darauf aufmerksam, und dieser widmete sich dem Studium der neuen Erscheinung aufs eifrigste, zumal sie ihm seine Lieblingshypothese, dass die Tiere eigene Elektrizität besitzen, zu bestätigen schien. Bei der Fortführung dieser Versuche brachte es der Zufall mit sich, dass er, um die Wirkung der atmosphärischen Elektrizität zu erproben, Froschpräparate, die einen Draht im Rückenmark trugen, mit den Beinen an einem eisernen Geländer aufgehängt hatte. Das Wetter war jedoch heiter und Veränderungen in der atmosphärischen Elektrizität, die die gewünschten Induktionserscheinungen hätten hervorbringen können, traten nicht ein. Müde des langen Wartens brachte Galvani den herunterhängenden Draht mit dem eisernen Geländer in Berührung, von dem Gedanken geleitet, dass dadurch die in dem Tiere von aussen aufgenommene und angehäufte Elektrizität vielleicht leichter zur Entladung gebracht würde. Und in der That beobachtete er hier häufiger Zuckungen. Zuerst schrieb er also, wie gesagt, diese Zuckungen noch dem Einfluss der atmosphärischen Elektrizität zu, und erst spätere im Zimmer angestellte Versuche belehrten ihn, dass sie nichts damit zu thun hatten und dass er sie bei Innehaltung der gegebenen Bedingungen an jedem Ort und zu jeder Zeit wieder hervorrufen konnte.

Hiermit war eine Entdeckung von einer Tragweite gemacht, wie sie kaum einer zweiten zukommt. Die Zuckungen wurden als durch Elektrizität veranlasst angesehen, und es erhob sich

nun die Frage: woher stammt bei diesem Versuch die Elektrizität? Galvani gab die Antwort dahin, dass sie aus dem Präparat stamme, das er einer geladenen Leydener Flasche verglich; Muskel und Nerv seien den beiden Belegungen gleich zu achten, der metallische Schliessungsbogen diene dazu die Entladung zu bewerkstelligen. Ähnlich wie die elektrischen Fische, nur nicht in solcher Stärke, sei jeder tierische Organismus eine Elektrizitätsquelle, und man könne die Hoffnung hegen, nun bald Aufschluss über die inneren Lebensbedingungen zu erhalten.

Zunächst wurde Galvanis Ansicht von den übrigen Physikern, die diese Aufsehen erregenden Versuche natürlich vielfach wiederholten, ohne Widerspruch angenommen, und auch Volta, der schon damals sich eines besonderen Rufes erfreute, neigte ihr zu. Bald jedoch, aufmerksam gemacht durch die Beobachtung, dass die Zuckungen nur stark auftraten, wenn der metallene Schliessungsbogen aus zwei verschiedenen Metallen gebildet war, dagegen schwach waren oder überhaupt ausblieben, wenn jener aus einem einzigen Metall bestand, sah er die Unhaltbarkeit von Galvanis Auffassung ein und schwankte nun, ob er den Sitz der Elektrizität an der Berührungsstelle der beiden Metalle oder an den Berührungsstellen der Metalle mit einer Flüssigkeit zu suchen habe: das feuchte Froschpräparat selbst sei nichts als ein empfindliches Elektroskop. Schliesslich verlegte Volta den Sitz für die elektrische Erregung hauptsächlich an die Berührungsstelle der Metalle unter einander und sah die durch Berührung von Metall und Flüssigkeit hervorgebrachten Wirkungen als nebensächlich an; er schuf damit eine Anschauungsweise, die viele Jahrzehnte hindurch fast alleinherrschend war, und von der man sich erst seit kurzer Zeit frei zu machen begonnen hat.

Erwähnt sei an dieser Stelle, dass Volta Leiter erster und zweiter Klasse in der Folge von einander unterschied. Zu den ersten rechnete er die Metalle, Kohle, sowie einige in der Natur vorkommende Verbindungen, zu der zweiten wässerige Flüssigkeiten aller Art. Diese Unterscheidung ist im wesentlichen beibehalten worden. Wir können nach unseren heute massgebenden Anschauungen Leiter erster Klasse als solche definieren, die den elektrischen Strom ohne Bewegung ponderabler Materie leiten, während bei den Leitern zweiter Klasse die Leitung des

Stromes stets durch Bewegung ponderabler Materie erfolgt. Für die Leiter erster Klasse stellte Volta schon ziemlich früh die Spannungsreihe auf, d. h. er ordnete sie derartig, dass, wenn zwei von ihnen durch einen dazwischen befindlichen Leiter zweiter Klasse und auch direkt mit einander verbunden werden, der entstehende elektrische Strom von den in der Reihe höher stehenden Gliedern durch die Flüssigkeit auf die niedriger stehenden übergeht. Der Strom wird um so stärker, je weiter die einzelnen Glieder in der Tabelle aus einander stehen.

Nach Aufstellung dieser Spannungsreihe machte Ritter die fundamentale Entdeckung, die übrigens, wie das häufig zu gehen pflegt, keineswegs die gebührende Aufmerksamkeit erregte, dass die Metalle in ihr so auf einander folgten, wie sie einander aus ihren Lösungen zu fällen im Stande seien. Zink, Kupfer, Silber ist die Ordnung in der Spannungsreihe, und das Zink fällt aus Kupferlösungen metallisches Kupfer, und aus Silberlösungen fällen Zink und Kupfer metallisches Silber. Damit war bereits auf den Zusammenhang zwischen galvanischen und chemischen Beziehungen hingewiesen.

Etwas später gab sodann Volta das »Spannungsgesetz«.

Dies sagt aus, dass zwischen zwei Metallen, gleichgültig ob sie sich direkt berühren oder durch eine Reihe anderer Metalle getrennt sind, stets die gleiche unveränderliche Spannung besteht. Aus diesem Gesetz geht die Unmöglichkeit hervor, einen elektrischen Strom in einem ganz aus metallischen Leitern gebildeten Kreise zu bekommen, denn sämtliche an den Berührungsstellen der Metalle angenommenen Spannungen müssen sich in einem solchen Kreise gerade aufheben. Für die Leiter zweiter Klasse galt nach Volta das Spannungsgesetz nicht; durch eine leitende Flüssigkeit konnten zwei Metalle, nahezu ohne dass eine neue Spannung hereingebracht wurde, mit einander verbunden werden, da ja an der Berührungsstelle der Leiter erster und zweiter Art nur geringe Spannungen auftreten sollten. So sollte z. B. bei der Kreisanordnung

Zink—Kupfer
/ \ die Elektrizität nahezu mit der zwischen
Leitende Flüssigkeit

Zink und Kupfer bestehenden Spannung durch den Stromkreis fliessen. —

So lange man in der Hauptsache auf die Reibungselektrizität angewiesen war, hatte man der Einwirkung elek-

trischer Vorgänge auf chemische nur nebenher seine Aufmerksamkeit geschenkt. Die Elektrizitätsmengen, über die man verfügte, waren eben zu gering, um bedeutende chemische Wirkungen hervorbringen zu können. Vereinzelte hierher gehörige Thatsachen waren jedoch seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt: man wusste, dass durch den elektrischen Funken aus den Metalloxyden die Metalle »revivifiziert« werden konnten, und man hatte auch bemerkt, dass Luft und andere Gase, sowie auch Wasser beim Hindurchgehen des Funkens verändert wurden. In ausgedehnterem Massstabe wurden die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes erst studiert, nachdem Volta seine »Säule« gebaut hatte. Letztere bestand aus Zinkstücken, feuchten, womöglich mit einer Salzlösung getränkten Stücken Pappe oder dergl. und Silberstücken, die in der genannten Reihenfolge abwechselnd auf einander gelegt wurden. Statt Zink und Silber konnten auch andere Metalle genommen werden; je nach der Wahl der Metalle änderte sich die Stärke der Säule, die im übrigen noch von der Anzahl der einzelnen Glieder, die sie zusammensetzten, abhing. Jeder, der nur irgend in der Lage dazu war, baute sich jetzt eine solche Säule, und die wissenschaftlichen Zeitschriften vom Anfang dieses Jahrhunderts sind voll von Beschreibungen der Versuche, die mit der Säule angestellt worden waren. Bemerkenswert ist, dass Volta selbst nichts von den chemischen Wirkungen seiner Säule erwähnt, trotzdem aus seinen Versuchen zu schliessen ist, dass er z. B. die Zersetzung des Wassers wahrgenommen haben muss. Er wusste offenbar mit diesen Erscheinungen nichts rechtes anzufangen.

So blieb die Entdeckung, dass die Säule das Wasser zersetzen könne, anderen vorbehalten: noch im Jahre 1800 wiesen Nicholson und Carlisle nach, dass beim Durchleiten des Stromes durch das Wasser an dem mit dem einen Ende der Säule verbundenen Draht Wasserstoff erschien, an dem anderen Sauerstoff, der den Draht, falls dieser aus unedlem Metall bestand, oxydierte. Nicht übersehen wurde, dass die Flüssigkeit an der Seite, an der der Wasserstoff sich entwickelte, alkalisch, an der anderen sauer wurde.

Sehr überraschend ist es, dass schon zu dieser Zeit (1802) eingehende Messungen über den Verlauf der elektroskopischen Spannung einer Volta'schen Säule von Ermann angestellt

wurden, die bis auf den heutigen Tag grundlegend geblieben sind. Einen Teil der Ergebnisse haben wir bereits in der Einleitung kennen gelernt, eines anderen mag noch an dieser Stelle Erwähnung geschehen. Ermann schaltete in den Stromkreis ein mit Wasser gefülltes silbernes Rohr ein, an dessen Enden Glasstücke angekittet waren, durch die die Batteriepole gingen, Beim Anbringen des Elektroskopes an beliebige Stellen des silbernen Rohres zeigte dieses, wenn die Volta'sche Säule geschlossen war, das Vorhandensein von Elektrizität an, und Ermann stellte den wichtigen Satz auf: »Die Wassersäule, welche sich im Gasapparate zwischen den beiden

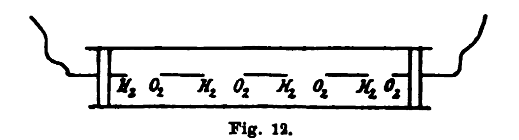


Fig. 12.

Batteriedrähten befindet, enthält während des galvanischen Prozesses wirklich Elektrizität.« Der Verlauf der elektroskopischen Spannung geschieht auch nach Einschaltung von Flüssigkeitssäulen in der Art, wie wir auf Seite 10 u. folg. gesehen haben. Nur finden an den beiden Polen, weil es sich dort um Arbeitsleistungen handelt, Potentialabfälle statt. — Ermann legte nun weiterhin Metalldrähte in der in der Figur 12 angegebenen Weise zwischen die beiden Pole und beobachtete an den Enden überall Gasentwickelung, und zwar derart, dass dem Wasserstoff erzeugenden Ende des einen Drahtstückes das Sauerstoff gebende des anderen gerade gegenüber stand. Die Leitung des Stromes geschieht zum Teil durch das Wasser, zum Teil durch die Metalldrähte. Auch in diesem Falle regelt sich die Verteilung der elektroskopischen Spannung des Stromkreises wie früher. Durch passende Verbindung mit dem Erdboden kann ich bewirken, dass die ganze Wassersäule sowie die in ihr befindlichen Drähte nur positive oder nur negative Elektrizität in allen ihren Teilen oder endlich der eine Teil der Säule positive, der andere negative anzeigen. [1])

---

[1]) Diese zuerst von Ermann mitgeteilten Beobachtungen, dass beim Hereinbringen eines Metallstückes in eine Flüssigkeit, die vom elektrischen Strom durchsetzt wird, ein Teil des Stromes durch das Metall geht, wobei

Grosse Schwierigkeiten machte dazumal den Forschern das getrennte Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff an den beiden in das Wasser gesteckten Drahtenden der Säule und die Entstehung von Alkali und Säure. Entstehen die letzteren durch die Einwirkung der Elektrizität auf das Wasser? Das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes war damals noch keineswegs allgemein anerkannt, so dass eine solche Annahme nicht von vornherein als absurd erklärt werden konnte, sondern einer Prüfung unterworfen werden musste. Dieser Arbeit unterzog sich Davy und wies in einer ausgezeichneten Experimentaluntersuchung nach, dass reines Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Einwirkung des elektrischen Stromes zerfällt, die Bildung von Säure und Basis den Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Weiterhin stellte er einige höchst wichtige Versuche über die Wanderung von Basis und Säure zu den beiden Polen an, für die erst in den letzten Jahren auf Grund neuer Theorien eine befriedigende Erklärung gefunden worden ist. Ich gebe diese Versuche, weil sie wissenswerte Erscheinungen betreffen, in Kürze wieder, das Verständnis für sie werden erst die nachfolgenden Kapitel gewähren können. Auch dürfte es für jeden Leser, nachdem er mit den neuen Theorien vertraut geworden ist, empfehlenswert sein, auf der neu gewonnenen Grundlage eine Erklärung für diese Versuche selbst ausfindig zu machen. Sie wird ihm nicht schwer fallen, und er wird die Fruchtbarkeit der neuen Anschauungen erkennen.

Verbinden wir zwei Platindrähte mit dem positiven bezw. mit dem negativen Pol einer Volta'schen Säule und stecken von den beiden freibleibenden Enden, die ich je nach ihrer Polverbindung als positives oder negatives bezeichnen will, das eine in ein Gefäss mit reinem Wasser, das andere in eines mit Kaliumsulfatlösung — die Gefässe seien durch einen mit Wasser gefüllten Heber mit einander verbunden —, so

---

eine Wasserzersetzung an den beiden Seiten des Metallstückes auftreten muss, sind neuerdings in der Praxis verwertet worden, um Metalle unter Wasser zum Schmelzen zu bringen. Der zum grössten Teil durch das Metall gehende elektrische Strom erwärmt dieses sehr stark, das Wasser wird jedoch nur mässig warm, da sich eine Art Leidenfrost'sches Phänomen einstellt; die Erwärmung des Wassers durch den Strom direkt ist gering.

tritt beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes bald am positiven Pol die Säure und am negativen Pol das Alkali auf. Das gleiche tritt auch ein, wenn man drei Gefässe nimmt, in die beiden äusseren, in denen die Pole stecken, Wasser, und in das mittlere Kaliumsulfatlösung thut. Es hat also den Anschein, als ob der positive Pol die Säure und der negative das Alkali anzöge und auf diese Weise eine Zersetzung des Salzes bewirkt würde. In Davy regte sich nun begreiflicherweise der Wunsch, das Fortschreiten des Alkalis und der Säure aus dem Salz bis zu den Polen zu verfolgen, und er bediente sich dazu des Lackmuspapiers. Zu seinem grossen Erstaunen fand er, dass das erste Auftreten von alkalischer oder saurer Wirkung unmittelbar an den Polen geschieht, und die Wirkung sich von dort aus allmählich verbreitet. Da Alkali und Säure zu den Polen wandern können, ohne auf das Lackmuspapier zu wirken, so werden sie möglicherweise auch, sagte sich Davy, durch Stoffe hindurch können, zu denen sie grosse chemische Verwandtschaft haben. Und in der That hinderte konzentrierte Alkalilösung, die der Säure, und konzentrierte Säurelösung, die dem Alkali in den Weg gestellt war, keineswegs das Auftreten der beiden Stoffe an den Polen. In der Alkalilösung war aber etwas von der Säure, und in der Säurelösung etwas von dem Alkali des benutzten Salzes nachweisbar. Die chemische Verwandtschaft schien also doch wenigstens etwas zurückgehalten zu haben. Wurde bei Anwendung von Kaliumsulfat Chlorbaryumlösung der Schwefelsäure entgegen gestellt, so fand Bildung von schwefelsaurem Baryum statt, und keine Säure erschien am Pol. Hier hatte die chemische Verwandtschaft die elektrische Anziehung gänzlich überwunden!

Nachdem bald darauf Davy seine experimentellen Arbeiten mit der Abscheidung der Alkalimetalle aus festem Hydrat durch den elektrischen Strom gekrönt hatte, stellte er unter Annahme der Dalton'schen Atomhypothese eine erste elektrochemische Theorie auf: Das Experiment zeigt, dass z. B. Schwefel in Berührung mit Kupfer negativ, letzteres positiv elektrisch wird. Es erscheint darum die Annahme möglich, dass auch die Atome zweier Stoffe bei der Berührung entgegengesetzte Elektrizität annehmen können. Ist die Ladung stark genug, so werden die entgegengesetzt geladenen Atome ihren bisherigen Zustand verlassen und sich dicht an einander lagern; es ent-

steht dann so eine chemische Verbindung. Eine Umsetzung wird eintreten, wenn zu dieser Verbindung ein stärker geladenes Atom hinzutritt und das entgegengesetzt geladene aus der alten Verbindung zu sich heran reisst. Auch auf das Berthollet'sche Massenwirkungsgesetz nahm er Rücksicht; eine Menge von Atomen mit geringer elektrischer Ladung können mehr wirken als wenige Atome mit grosser elektrischer Ladung.

Davy's Theorie fand wenig Anklang. In jene Zeit fiel der Beginn der Laufbahn von Berzelius. In einer der ersten Arbeiten, die er in Gemeinschaft mit Hisinger unternahm, studierte er die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Lösungen verschiedener anorganischer Stoffe, und die wesentlichste Frucht war die Aufstellung einer elektrochemischen Theorie, die Jahrzehnte hindurch die gesamte Chemie beherrscht hat. Nach ihr werden die verschiedenen chemischen Atome, ähnlich wie ein Magnet, mit zwei Polen, einem elektropositiven und einem elektronegativen, versehen, wenn sie mit einander in Berührung kommen. Jedoch ist der eine Pol gewöhnlich sehr viel stärker als der andere, so dass das Atom »unipolar«, elektropositiv oder -negativ, reagiert. Von der Grösse der Ladungen hängt die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Elemente ab. Die positiv geladenen Teilchen reagieren mit den negativ geladenen, die entgegengesetzten Elektrizitäten gleichen sich zum Teil aus, und die entstandene Verbindung ist positiv oder negativ elektrisch, je nachdem von den beiden zusammen getretenen Elementen das eine einen Überschuss von positiver oder das andere einen von negativer Elektrizität besessen hatte. Während auf diese Weise die Entstehung einer Verbindung aus den Elementen erklärt wurde, wurde das Zusammentreten von zwei Verbindungen zu einer Doppelverbindung in ähnlicher Art gedeutet; die beiden entgegengesetzten Elektrizitäten, die den Verbindungen eigen waren, sollten sich auch hier wiederum zum Teil oder auch nahezu vollständig ausgleichen. Ein Beispiel mag die Sache veranschaulichen.

Ein positiv geladenes Kaliumatom tritt mit einem negativ geladenen Sauerstoffatom zu KO zusammen (es galten damals andere Atomgewichte als heute); da aber das Kalium mehr positive Elektrizität besitzt als der Sauerstoff negative, so bleibt der Verbindung KO eine gewisse Menge positiver Elektrizität.

Ein negatives Schwefelatom [1]) tritt mit drei negativen Sauerstoffatomen zu der Verbindung SO_3 zusammen, die ihrerseits in Folge der rückständigen negativen Elektrizitätsmenge negativ geladen ist. Weiterhin verbinden sich KO und SO_3 zu KO SO_3, das noch etwas positive Elektrizität besitzt. In analoger Weise hat man sich dann schwefelsaure Thonerde $Al_2O_3(SO_3)_3$ entstanden zu denken, nur mit dem Unterschied, dass diese in geringem Masse negativ elektrisch ist. Die Bildung des Doppelsalzes KO SO_3 + $Al_2O_3(SO_4)_3$ erklärt sich nun ohne weiteres durch die Vereinigung der beiden verschieden elektrischen Komponenten, des schwefelsauren Kalis und der schwefelsauren Thonerde.

Durch vorstehende Anschauung wurden also die chemischen Vorgänge mit den elektrischen eng verknüpft, und es wurde der Dualismus in die anorganische und damit allgemein in die Chemie eingeführt, denn damals kannte man ja fast nur anorganische Chemie. Jede Verbindung dachte man sich aus zwei Teilen zusammengesetzt, die dann ihrerseits wiederum aus anderen zwei Teilen entstanden sein konnten. Wenn auch viele Willkürlichkeiten der Theorie zu Liebe mit in den Kauf genommen werden mussten, in systematischer Hinsicht leistete sie doch der nächsten Zeit treffliche Dienste.

Die nun folgenden Jahrzehnte haben auf elektrochemischem Gebiete keine wesentlichen Fortschritte aufzuweisen. Dies Versäumnis wurde aber Mitte der dreissiger Jahre durch die glänzenden Entdeckungen *Faraday's* wieder wett gemacht.

Nachdem *Faraday* sich davon überzeugt hatte, dass es nur eine Art positiver und negativer Elektrizität gäbe, die ganz unabhängig davon, ob sie z. B. ihren Ursprung der Reibung oder der Volta'schen Säule verdankt, stets die gleichen Wirkungen auszuüben im Stande ist, suchte er nach einer Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis gegangenen Elektrizitätsmenge und der durch sie veranlassten chemischen und magnetischen Wirkung. *Es ergab sich, dass die drei Grössen einander proportional waren.*

---

[1]) Dass auch diese zwei negativen Stoffe heftig auf einander reagieren können, erklärt Berzelius damit, dass der Schwefel neben seiner überwiegenden negativen Ladung eine verhältnismässig grosse positive besitzt, die ziemlich viel von der negativen des Sauerstoffes zu neutralisieren vermag.

Ein zweites Gesetz fand er, indem er die durch gleiche Elektrizitätsmengen zersetzten Stoffmengen mit einander verglich. Es geschieht dies am einfachsten dadurch, dass man die zu untersuchenden Elektrolyte in einem und demselben Stromkreis hinter einander schaltet. Das Ergebnis war, dass die gleichzeitig an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffmengen im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalentgewichte zu einander stehen. Schalten wir etwa bei Anwendung von Platinpolen eine Säurelösung, eine Quecksilberoxydul- und eine Quecksilberoxydlösung in denselben Stromkreis und messen die ausgeschiedenen Wasserstoff- und Quecksilbermengen, so finden wir, dass auf 1 *g* Wasserstoff in der ersten Lösung 200 *g* Quecksilber in der zweiten und 100 *g* Quecksilber in der dritten Lösung kommen, die ausgeschiedenen Quecksilbermengen verhalten sich wie 2 : 1, entsprechend der verschiedenen Wertigkeit.

Das Faraday'sche Gesetz hat sich in der Folge, sowohl was Proportionalität zwischen hindurchgegangener Elektrizitätsmenge und zersetzter Stoffmenge als auch was die chemische Äquivalenz der ausgeschiedenen Stoffmengen unter einander anbelangt, als streng bewiesen. Es liegt zur Zeit kein Grund vor, seine Gültigkeit in irgend einem Fall zu bezweifeln. Sodann sei an dieser Stelle erwähnt, dass, um gerade genau ein Grammäquivalent irgend einer leitenden Verbindung zu zersetzen, 96540 Coulomb durch den Stromkreis geschickt sein müssen; die Zahl 96540 stellt demnach die elektrochemische Einheit der Elektrizitätsmenge dar. So werden von einer Silbernitratlösung durch 96540 Coulomb 169,98 *g* Silbernitrat zerlegt. Die ausgeschiedene Silbermenge beträgt 107,938 *g*. Durch ein Coulomb oder ein Amper wird in der Sekunde $\frac{107,938}{96540} = 0,001118\,g$ Silber ausgeschieden. Wir sehen hieraus, dass durch geringe Massen grosse Elektrizitätsmengen bewegt werden.

Als Faraday sein Gesetz veröffentlichte, erfuhr er bald starken Widerspruch. Die damaligen Anschauungen über die elektrischen Grundbegriffe waren noch wenig geklärt, auch Faraday selbst war noch nicht zu völliger Klarheit durchgedrungen, und man verwechselte Elektrizitätsmenge mit elektrischer Energie. Das Faraday'sche Gesetz sagt in der That

nur etwas über die Elektrizitätsmenge aus. Es sagt aus, dass, wenn gleiche Elektrizitätsmengen durch den Stromkreis gegangen sind, chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Stoffe ausgeschieden sind, es sagt aber nichts über die zur Ausscheidung notwendige elektrische Energie aus. Man fasste damals, und speziell Berzelius gab seiner Meinung dahin Ausdruck, das Gesetz so auf, als ob nach ihm zur Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der verschiedensten Stoffe der gleiche Energieaufwand gefordert würde. Und diese Auffassung liess anfangs das Gesetz als etwas Unmögliches erscheinen, da der Zusammenhalt der durch den elektrischen Strom getrennten Teilchen in den verschiedensten Verbindungen nicht gleich sein konnte. Missverständnisse in Betreff dieses Punktes kommen selbst heutzutage noch vor.

Faraday haben wir auch die elektrochemische Nomenklatur zu verdanken. Nach den theoretischen Anschauungen, die sich auf Grund der gemachten Beobachtungen gebildet hatten, und die wir bald besprechen wollen, nahm man beim Durchgang des elektrischen Stromes durch eine leitende Flüssigkeit eine Bewegung der ponderablen Materie an. Diese sich bewegenden ponderablen Teilchen nannte Faraday Ionen, die in der Richtung der positiven Elektrizität wandernden die Kationen, die anderen die Anionen. Die Stoffe, welche den Strom n dieser Weise leiten, also die Leiter zweiter Art, nannte Faraday Elektrolyte, den Vorgang selbst Elektrolyse. Die Berührungsstellen zwischen den Leitern erster und zweiter Klasse hiess er die Elektroden; der Ort, zu dem die Kationen wanderten, bekam den Namen Kathode, der, zu dem die Anionen gingen, den Namen Anode.

Heutzutage hat sich bei einigen Forschern die Gepflogenheit ausgebildet, den Ort, zu dem die Anionen gehen, Kathode, und den, zu dem die Kationen wandern, Anode zu nennen. Man muss dies, um sich vor Irrtümern zu hüten, im Auge behalten. In diesem Buche ist die von Faraday stammende Bezeichnungsweise beibehalten.

Ansichten über den Vorgang bei der Elektrolyse. Schon die ersten Männer, die eine Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom wahrnahmen, suchten, wie angedeutet, nach einer Erklärung für das gleichzeitige Erscheinen

des Wasserstoffs und Sauerstoffs an den beiden Elektroden. Die erste zusammenfassende Theorie wurde von Grotthus gegeben (1805). Nach ihr wird bei Vorhandensein eines elektrischen Stromes die eine Elektrode negativ, die andere positiv geladen, und unter seinem Einfluss wird die Wassermolekel (OH) »polar« d. h. das Wasserstoffatom wird positiv, das Sauerstoffatom negativ elektrisch. Die Elektroden üben nun auf die Wasserstoff- und Sauerstoffteilchen eine Anziehung aus, und die zwischen ihnen befindlichen Wassermolekeln ordnen sich alle in der Weise an, dass die Wasserstoffseite der negativen, die Sauerstoffseite der positiven Elektrode zugekehrt wird. (Siehe Figur 13.) Ist die elektromotorische Kraft und damit die Ladung der beiden Elektroden stark genug, so werden aus den beiden

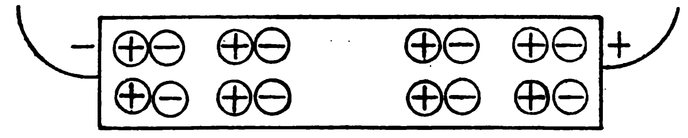


Fig. 13.

äussersten Wassermolekeln das Sauerstoff- bez. Wasserstoffatom gleichzeitig in Freiheit gesetzt, sie gleichen ihre elektrische Ladung mit der entgegengesetzten der Elektrode aus und gehen als elektrisch neutrales Wasserstoff- und Sauerstoffgas fort. Das zurückbleibende Wasserstoff- bez. Sauerstoffteilchen der beiden äussersten Molekeln verbindet sich sofort mit dem Sauerstoff- bezw. Wasserstoffteilchen der nächstliegenden Wassermolekel, die zersetzt wird, und solche abwechselnde Verbindung und Zersetzung pflanzt sich durch die ganze Reihe der Wassermolekeln fort. Die neu gebildeten Molekeln erfahren alle eine Drehung, so dass wiederum entgegengesetzt geladene Elektrode und Teilchen einander gegenüberstehen, und nun geht der Vorgang in der geschilderten Weise weiter.

Mit dieser Erklärung gab sich die wissenschaftliche Welt mehrere Jahrzehnte hindurch zufrieden. Eine andere Frage, mit der man sich bald eingehend beschäftigte, war: Welcher Stoff bewirkt in einer Lösung die Leitung, das Wasser oder der zugesetzte Stoff? Hierin waren die Meinungen geteilt; gewöhnlich sprach man von »Wasser, das durch Zusatz z. B. von Schwefelsäure, besser leitend gemacht worden sei«, ohne

jedoch hiermit eine besondere Vorstellung zu verbinden. Auch über die Frage, welche Bestandteile des gelösten Stoffes als positive oder negative Ionen zu bezeichnen seien, entspann sich bald ein Streit. Berzelius hatte die zuerst nicht bezweifelte Ansicht aufgestellt, dass z. B. im schwefelsauren Natrium, $NaO \cdot SO_3$, NaO das positive und SO_3 das negative Ion wären, die zu den Elektroden geführt würden und dort unter Hinzunahme von Wasser Alkali und Säure bildeten. Später wurden Stimmen laut, die Na als positives und SO_4 als negatives Ion bezeichneten.

Beide Fragen wurden durch einen Versuch Daniells erledigt, der allerdings nur im Sinne der damaligen Anschauungen als entscheidend bezeichnet werden muss. Er elektrolysierte schwefelsaures Natrium, schaltete gleichzeitig verdünnte Schwefelsäure in den Stromkreis und fand, dass die aus beiden Elektrolyten ausgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff einander gleich waren. Ferner fand er, dass die an den Elektroden entstandenen Mengen Basis und Säure obigen Gasmengen äquivalent waren. Dadurch war die Auffassung von Berzelius als unrichtig dargethan. Nach ihr hätte, gemäss dem obigen Befunde, bei der Elektrolyse das Salz in Basis und Säure und gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden, also eine doppelte elektrolytische Aktion stattfinden müssen, was dem Faradayschen Gesetz widerspricht. Im Einklang mit dem Gesetz gab Daniell die Erklärung, dass Na als positives Ion, SO_4 als negatives Ion anzunehmen sind, sie verlieren an den Elektroden angelangt die Elektrizität und wirken nun unter Wasserstoff- bezw. Sauerstoffentwickelung auf das Wasser ein und bilden Alkali bez. Säure. Die gebildeten Mengen Alkali und Säure müssen dann mit den Gasmengen äquivalent und letztere gleich den aus der verdünnten Schwefelsäure ausgeschiedenen sein. Nur das Salz konnte die Leitung vermitteln, der ausgeschiedene Wasserstoff und Sauerstoff durfte nur sekundär sein, denn würde sich auch das Wasser bis zu einem gewissen Grade an der Leitung beteiligen, so konnten die ausgeschiedenen Gasmengen den entstandenen Basis- und Säuremengen nicht äquivalent sein; letztere hätten kleiner sein müssen.

Spätere Untersuchungen von Hittorf und Kohlrausch bestätigten die Auffassung Daniells. Darnach werden als positive

Ionen die Metalle und die ihnen ähnlichen Radikale: $\overset{+}{H}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Ag}$, $\overset{+}{Hg}$, $\overset{++}{Hg}$, $\overset{++}{Fe}$, $\overset{+++}{Fe}$, $\overset{+}{NH_4}$, $\overset{+}{NH_3}(CH_3)$ u. s. w., als negative die übrigbleibenden Reste der leitenden Verbindungen bezeichnet: $\overset{-}{OH}$, $\overset{-}{NO_3}$, $\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{Br}$, $\overset{-}{J}$, $\overset{--}{SO_4}$, $\overset{---}{Fe(Cy)_6}$, $\overset{----}{Fe(Cy)_6}$ u. s. w. Wie wir sehen, stellen sich den verschiedenwertigen Metallionen auch isomere verschiedenwertige negative Ionen zur Seite; das dreiwertige Ion $\overset{---}{Fe(Cy)_6}$ gehört dem Ferricyankalium, das vierwertige $\overset{----}{Fe(Cy)_6}$ dem Ferrocyankalium an. Die Leitung geschieht durch die gelösten Stoffe und nicht durch das Wasser.

Allmählich fing man in Folge der weiteren Fortschritte an die Mangelhaftigkeit der Grotthus'schen Theorie zu erkennen. Nach ihr durfte eine Zersetzung der Molekeln und damit eine Leitung erst von einer bestimmten Kraft des elektrischen Stromes an eintreten, statt dessen fand man aber, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen bereits bei Strömen mit minimaler elektromotorischer Kraft Lösungen leiteten. Nimmt man z. B. die Anordnung Silber — Silbernitratlösung — Silber, so genügt zur Zersetzung des Salzes ein unmerklicher Aufwand von Energie; auf der einen Elektrode schlägt sich Silber nieder, auf der anderen löst sich die gleiche Menge auf, das Resultat besteht nur in der Überführung des Silbers von einer Elektrode zur anderen. Veranschaulicht man sich den Vorgang nach der Grotthus'schen Theorie, so wird an der einen Elektrode eine Silbernitratmolekel zersetzt, es erfolgt dann weiter ein Austausch der einzelnen Ionen bis zur anderen Elektrode hin, und an dieser oxydiert das NO_3-Ion das Metall zu $AgNO_3$. Im Ganzen werden gleichviel Molekeln gebildet wie zersetzt. Nach dem ersten Hauptsatz der Energetik würde nichts gegen die Theorie zu sagen sein, wohl aber nach dem zweiten, der auch dahin ausgesprochen werden kann, dass ruhende Energie nicht von selbst in bewegte übergehen kann. Ein Stein z. B., der auf der Erde liegt, kann nicht von selbst plötzlich in die Höhe steigen und dann wieder auf den Boden fallen. Dem ersten Hauptsatz, der nur von der Erhaltung der Energie handelt, würde ein solches Verhalten nicht widersprechen, nur dem zweiten. Soll der Stein in die Höhe steigen, so muss dazu

von aussen Arbeit geleistet werden; derselbe Arbeitsbetrag wird zwar beim Herunterfallen wieder gewonnen, aber auf Kosten dieses zu gewinnenden Arbeitsbetrages kann nicht der Stein in die Höhe gehoben werden und einer äusseren Arbeitsleistung entbehren. Etwas ganz Analoges haben wir nun in der Grotthusschen Theorie. Auch hier soll die Zersetzung der Molekeln auf Kosten der bei der Wiedervereinigung frei werdenden Energie erfolgen; das ist aber eben nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich. Und demnach würde die Grotthus'sche Betrachtungsweise erfordern, dass eine gewisse elektromotorische Kraft zur Zersetzung des Salzes erforderlich wäre, was, wie gesagt, der Erfahrung widerspricht.

Clausius war der erste, der auf diesen Widerspruch mit der Erfahrung hinwies. Er erklärte (auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials) jede Annahme für unzulässig, »welche darauf hinauskommt, dass der natürliche Zustand einer elektrolytischen Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem jedes positive Teilmolekül mit einem negativen fest verbunden ist, und dass ferner, um die Flüssigkeit aus diesem Gleichgewichtszustande in einen anderen überzuführen, welcher dem vorigen im wesentlichen gleicht und sich nur dadurch von ihm unterscheidet, dass eine Anzahl positiver Teilmoleküle mit anderen negativen als vorher, verbunden ist, auf diejenigen Moleküle, welche diese Veränderungen erleiden sollen, eine Kraft von bestimmter Stärke wirken muss«.

Die strenge Konsequenz aus dem eben Angeführten wäre die Annahme gewesen, dass die einzelnen Ionen frei beweglich und unverbunden neben einander in der Flüssigkeit vorhanden sind. Die damaligen chemischen Anschauungen hinderten Clausius diese Annahme zu machen, und er wählte einen Mittelweg. Er stellte sich vor, dass positive und negative Teilchen in einer Molekel nicht fest mit einander verbunden seien, sondern sich beide im Schwingungszustande befänden. Es käme nun häufig vor, dass die Schwingungen so lebhaft würden, dass etwa das positive Teilchen zu dem negativen des Nachbarteilchens in eine begünstigtere Lage käme, es würden dann diese beide zusammen weiter schwingen und die nun frei gewordenen Teilchen würden wieder bald zu anderen entgegengesetzt geladenen Teilchen in die begünstigte Lage kommen u. s. w., so dass auf diese Weise dauernd ein Austausch zwischen den positiven

und negativen Teilchen der verschiedenen Molekeln stattfände. Wirkt nun in einer Flüssigkeit eine elektrische Kraft, so wird der Austausch und das Hin- und Herschwingen der einzelnen geladenen Teilchen nicht mehr regellos wie bisher vor sich gehen, sondern solche Zerlegungen, in denen die Teilmolekeln in ihren Bewegungen zugleich der Richtung der elektrischen Kraft folgen können, werden erleichtert werden und daher häufiger stattfinden. Betrachtet man einen Querschnitt senkrecht zur Wirkung der Kraft, so werden offenbar nun mehr positive Teilmolekeln in positiver als in negativer und mehr negative in negativer als in positiver Richtung hindurchgehen. Da nun für jede Art von Teilmolekeln zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge einander aufheben, so kann man sagen, es bewegt sich eine gewisse Anzahl positiver Teilchen in der positiven und eine gewisse Anzahl negativer Teilchen in der negativen Richtung, und diese entgegengesetzte Bewegung der beiden elektrisch geladenen Teilchen bildet den galvanischen Strom in der Flüssigkeit. Wie wir sehen, bewirkt also nach der Anschauung von Clausius im Gegensatz zu der von Grotthus der Strom keine Zersetzung der Molekeln, sondern nur eine Regelung und Beschleunigung der Bewegung der geladenen Teilchen nach den entgegengesetzt geladenen Elektroden hin.

Diese Theorie wurde allgemein angenommen und bis vor kurzem beibehalten. Etwa zur gleichen Zeit begannen die Arbeiten Hittorf's über die Wanderung der Ionen und etwas später die von Kohlrausch über die Leitfähigkeit. Hierdurch wurden unsere Kenntnisse über die elektrolytischen Vorgänge sehr bereichert, und auf den neuen Errungenschaften fussend ersetzte dann 1887 Arrhenius die Clausius'sche Theorie durch die Theorie der freien Ionen.

Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Energie I. Ehe ich diesen kurzen geschichtlichen Abriss beendige, muss ich noch darauf hinweisen, dass man bald nach Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie sich daran machte, die Frage zu lösen: Geht die chemische Energie der z. B. in einem Daniell-Element sich abspielenden Vorgänge, gemessen durch die Wärmetönung, vollkommen in elektrische über? Das Daniell-Element besteht aus Zink — Zinksulfat — Kupfersulfat — Kupfer, und bei seiner Be-

thätigung geht Zink in Lösung, und Kupfer wird ausgeschieden. Die diesem Vorgang entsprechende Wärmetönung ist aus thermochemischen Messungen bekannt, sie beträgt für ein Grammäquivalent der beiden Stoffe = 25050 cal.

$$CuSO_4\,aq + Zn = ZnSO_4\,aq + Cu + 25050\ \text{cal}.$$

Liefert derselbe Vorgang nur elektrische Energie, so muss eine den 25050 cal entsprechende Menge letzterer entstehen. Wir können die thatsächlich vom Element entwickelte leicht erhalten. Es ist hier ein Grammäquivalent Kupfer ausgeschieden worden, demgemäss sind 96540 Coulomb durch den Stromkreis geflossen. Diese Elektrizitätsmenge gerät stets in Bewegung, sowie ein Grammäquivalent irgend eines Stoffes sich aufgelöst oder ausgeschieden hat; es folgt dies aus dem Faraday'schen Gesetz. Die elektromotorische Kraft π des Elementes in Volt können wir messen. Es ist nun Volt $\times$ Coulomb = 0,236 cal. Ich habe also, um die elektrischen Einheiten Volt $\times$ Coulomb in Kalorien umzuwandeln, sie mit 0,236 zu multiplizieren. Die elektrische Energie, ausgedrückt in Wärmemass, ist demnach gegeben für mein Element durch

$$0{,}236 \cdot 96540 \cdot \pi\ \text{cal};$$

die chemische Energie ausgedrückt durch die Wärmetönung war 25050 cal. Für die Gleichheit beider würde folgen

$$0{,}236 \cdot 96540 \cdot \pi = 25050$$

und

$$\pi = \frac{25050}{22784} = 1{,}10\ \text{Volt}.$$

Experimentell war derselbe Wert gefunden, und so wurde geschlossen, die chemische Energie setze sich ganz in elektrische um. Spätere Untersuchungen an anderen Elementen gaben jedoch weniger befriedigende Resultate. Gelöst wurde die Frage dann erst vor etwa 15 Jahren durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von W. Gibbs, F. Braun, H. von Helmholtz; sie zeigten, dass im allgemeinen Verschiedenheit zwischen chemischer und elektrischer Energie vorhanden ist, d. h. dass gleichzeitig Wärme entsteht oder verbraucht wird.

III.

Theorie der elektrolytischen Dissociation von Arrhenius.

Einen ungeahnten Aufschwung nahm die elektrochemische Forschung durch die im Jahre 1887 von Arrhenius aufgestellte Theorie.[1]) Bekannte Thatsachen, die bisher scheinbar nichts mit einander zu thun hatten, wurden durch sie verknüpft, und für neue Entdeckungen erwies sie sich als ein unschätzbares Hülfsmittel. Die heutige wissenschaftliche Elektrochemie ruht auf dieser Theorie als Grundlage. Wir wollen nun die Geschichte ihrer Entstehung ziemlich eingehend durchgehen und dann den jetzigen Stand der Elektrochemie, wie er im Lichte der neuen Anschauungen erscheint, kennen lernen.

Im Jahre 1887 erschien im ersten Bande der neugegründeten Zeitschrift für physikalische Chemie eine Abhandlung von J. H. van't Hoff, betitelt »die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen«, worin sowohl theoretisch wie experimentell folgende ausserordentlich bedeutungsvolle Verallgemeinerung des Avogadro'schen Satzes bewiesen wurde: »Bei gleichem osmotischem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumen der verschiedensten Lösungen gleiche Molekülzahl und zwar diejenige, welche bei derselben Spannkraft und Temperatur im selben Volum eines Gases enthalten ist.« Es wurde ferner gezeigt, dass auch die Gasgesetze von Boyle und Gay-Lussac auf verdünnte Lösungen angewandt ihre Gültigkeit behalten.

Über das, was wir unter osmotischem Druck zu verstehen haben, können wir uns durch folgenden Versuch Klarheit verschaffen. Wir nehmen ein mit Wasser gefülltes Gefäss und stellen ein oben offenes, unten mit einer sogenannten halbdurchlässigen Membran verschlossenes Rohr hinein, in das wir

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1. 631. 1887.

ein bestimmtes Volum z. B. Zuckerlösung derart gebracht haben, dass das Niveau in beiden Gefässen gleich ist. Die halbdurchlässige Membran — eine solche ist nicht zu schwer herstellbar — gewährt, wie schon das Beiwort andeutet, dem Lösungsmittel, also hier dem Wasser, freien Durchtritt, nicht aber dem gelösten Stoff, dem Zucker. Wir beobachten nun, dass die Flüssigkeitssäule im Rohr zu steigen beginnt, indem Wasser aus dem Gefäss durch die Membran hereintritt. Wollen wir dies Steigen verhindern, so müssen wir auf die Oberfläche der Säule einen Druck ausüben. Dieser Druck, der die Säule in ihrer ursprünglichen Lage hält, zeigt mir den osmotischen Druck an, und er spielt für die gelösten Stoffe die gleiche Rolle wie der Gasdruck. Das Verhalten der Gase wird durch die Zustandsgleichung $pv = RT$ geregelt, die den Gesamtausdruck für den Avogadro'schen Satz, das Boyle'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz darstellt. v bezeichnet das Volum in *ccm*, das eine Grammmolekel des Gases unter dem Druck p in *g* (pro *qcm*) einnimmt, T die absolute Temperatur und R eine Konstante. Der Ausdruck $\frac{pv}{T}$ hat für alle (idealen) Gase unabhängig von ihrer Verdünnung und ihrer Natur stets denselben konstanten Wert, den man mit R bezeichnet; es ist dieser Ausdruck ein rein experimentelles Ergebnis, zu dem man allerdings auf Umwegen gelangt ist. Stets, wenn man das Molekularvolum eines beliebigen Gases mit dem zugehörigen Druck multipliziert und durch die jeweilige absolute Temperatur dividiert, erhält man R; R hat in den obengenannten Einheiten den Wert 84700.

Diese Zustandsgleichung gilt auch für die gelösten Stoffe. Für eine einprozentige Zuckerlösung fand Pfeffer bei 6,8^{0} den osmotischen Druck von 50,5 *cm* Quecksilber $= 50{,}5 \cdot 13{,}59\, g$. Auf 100 *ccm* der Lösung kam (sehr nahe) 1 *g* Zucker, folglich waren 342 (= Mol.-Gew. des Zuckers) *g* in 34200 *ccm* enthalten, und 34200 giebt mir demnach v, das Molekularvolum. T war gleich 279,8. Somit ist für die Zuckerlösung $\frac{p \cdot v}{T} = \frac{50{,}5 \cdot 13{,}59 \cdot 34200}{279{,}8} = 83900$ (rund), also innerhalb der Versuchsfehler gleich der für die Gase gültigen Konstanten R. Es beweist dies, dass der osmotische Druck der Zuckerlösung den gleichen Wert hat wie der Druck, den

der Zucker ausüben würde, wenn er in demselben Volum als Gas vorhanden wäre.

Da wir späterhin viel mit dem osmotischen Druck zu thun haben werden, so erscheint es nützlich, dass wir uns gleich bei dieser Gelegenheit eine Anschauung verschaffen, wie er zu Stande kommt. Geben wir eine Zuckerlösung in ein unten fest geschlossenes Rohr, so nehmen wir von dem osmotischen Druck nichts wahr. An der Oberfläche des Wassers herrscht nämlich ein nach innen gerichteter Druck, der sogenannte Binnendruck, in der Stärke von über 1000 Atmosphären[1]; in der einprozentigen Zuckerlösung wirkt diesem nach innen gerichteten Druck nur ein einen Bruchteil einer Atmosphäre betragender Druck nach aussen entgegen; letzterer rührt eben von dem Zucker her, der sich in dem Wasservolum wie ein Gas in einem abgeschlossenen Raum verhält. Selbst bei den konzentriertesten Lösungen bleibt der vom gelösten Stoff auf die Oberfläche der Lösung ausgeübte Druck weit hinter dem Binnendruck zurück, so dass stets ein nach innen gerichteter Druck von vielen hundert Atmosphären vorhanden ist. Aus diesem Grunde kann natürlich auch kein die Lösung enthaltendes Gefäss durch den osmotischen Druck zerschmettert werden, da ausser dem Gewicht der Flüssigkeit nichts auf die Gefässwandungen drückt.

Wir können jedoch den osmotischen Druck sofort zur Erscheinung bringen, sowie wir uns einer halbdurchlässigen Membran bedienen. Schliessen wir die Röhre unten durch sie und stellen sie in reines Wasser, so wird Wasser in die Zuckerlösung eintreten. Denn in der Lösung ist an allen Stellen, wo eine Oberflächenschicht vorhanden ist, der Binnendruck des Wassers A und der entgegengesetzte nach aussen gerichtete Druck des gelösten Zuckers b wirksam, im reinen Wasser nur der Druck A. Auf die halbdurchlässige Membran drückt von Seiten der Lösung allein der Druck b, weil es, da sie für Wasser durchlässig ist, hier keine Oberfläche und demgemäss auch keinen Binnendruck giebt. Sehen wir von dem in beiden Lösungen herrschenden Binnendruck des Wassers ab, so ist es, als ob in der Lösung auf die ganze Oberfläche nach aussen

[1] Experimentelle Thatsachen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, führen zur Annahme dieses Druckes.

hin und auf die Membran ein Druck, herrührend von dem gelösten Zucker, ausgeübt wird, während in reinem Wasser der Druck Null herrscht. Die Lösung hat also gegenüber dem reinen Wasser das Bestreben sich auszudehnen und kann es in diesem Fall auch thun, da durch die Membran Wasser nachtreten kann. Wir sehen also hier die Notwendigkeit der halbdurchlässigen Membran für das wahrnehmbare Erscheinen des osmotischen Druckes, und man definiert auch den osmotischen Druck als den auf diese Membran ausgeübten. Die Erscheinung, dass das Wasser in dem Rohre steigt, wird vielleicht noch verständlicher, wenn ich an die Wirkung der Luftpumpe erinnere. Bringen wir in obiges mit der Membran versehenes Rohr auch reines Wasser, so können wir doch die Flüssigkeitssäule zum Steigen bringen, wenn wir den auf ihr lastenden Atmosphärendruck vermindern. Hierbei vermindern wir den auf die Oberfläche von aussen nach innen gerichteten Druck, durch Auflösen von Zucker erzeugen wir einen auf die Oberfläche von innen nach aussen gerichteten; ob das eine oder das andere geschieht: die Wirkung muss offenbar dieselbe sein und ist es auch thatsächlich.

Wie ersichtlich, bedürfen wir keiner Annahme einer Anziehung zwischen Lösungsmittel und Lösung, sondern allein der Annahme, dass sich die gelösten Stoffe wie die Gase verhalten, um in Betreff der osmotischen Erscheinungen ins Klare zu kommen.

Auf diese weitgehende Analogie zwischen verdünnten Lösungen und Gasen hatte also van't Hoff damals hingewiesen. Er konnte ferner aus den Gesetzen für den osmotischen Druck analoge Gesetze für scheinbar hiermit nicht zusammenhängende Thatsachen herleiten, nämlich für den Einfluss gelöster Stoffe auf den Dampfdruck und den Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Diese Gesetze waren bereits empirisch hauptsächlich von Raoult gefunden und dahin ausgesprochen worden, dass die Dampfdrucks- und Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels durch einen gelösten Körper proportional der Konzentration und bei äquimolekularen Lösungen, d. h. solchen, die auf gleiche Mengen des Lösungsmittels von den verschiedenen Stoffen Mengen enthalten, welche im Verhältnis der Molekulargewichte stehen, gleich sind. Hiermit war nun Gelegenheit geboten, einen wesentlichen Fort-

schritt in der Erkenntnis der Beschaffenheit der Materie zu machen und namentlich auch die Frage nach der Molekulargrösse, die bisher nur an flüchtigen Verbindungen gelöst werden konnte, in bequemer Weise für alle löslichen Verbindungen zu beantworten.

Eine grosse Schwierigkeit machte sich jedoch geltend und liess auf die sonst so lichtvolle Theorie der Lösungen einen hässlichen Schatten fallen. Fast alle in Wasser gelösten Säuren, Basen und Salze zeigten übereinstimmend nach den osmotischen Druck-, sowie nach den Dampfdruck- und Gefrierpunktsbestimmungen Molekulargewichte, die bedeutend kleiner waren als sich nach den Dampfdichtebestimmungen und dem chemischen Verhalten der Körper erwarten liess, oder, mit anderen Worten, ergaben bei Annahme der »normalen« Molekulargewichte zu hohe osmotische Drucke und Gefrierpunktserniedrigungen.

In einer ähnlichen Lage hatte sich vor nicht allzu langer Zeit die Molekulartheorie gegenüber den anomalen Dampfdichten befunden. Nur zögernd hatte man sich zur Annahme einer Dissociation entschlossen, einer Anschauungsweise, die heutzutage wohl niemandem mehr unberechtigt dünkt. Gewiss lag nun der Gedanke nahe, eine solche Dissociation auch in Lösungen anzunehmen, und der Physiker Planck[1]) zog auch frischweg durch thermodynamische Erwägungen geleitet den Schluss, dass dies so sei; aber Zustimmung von Seiten der Chemiker fand er nicht. Und in der That, der Gedanke schien absurd, dass Stoffe, wie Chlorkalium, die man durch die kräftigsten Verwandtschaften zusammengehalten glaubte, in Chlor und metallisches Kalium gespalten sein sollten, in metallisches Kalium, das unter Feuererscheinung auf das Wasser einwirkt. Auch mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie schien die Annahme einer Dissociation in Widerspruch: Elemente, die unter bedeutender Wärmeentwickelung zusammengetreten waren, trennten sich nun sozusagen von selbst wieder.

Ehe man sich zu einer so weitgehenden Umgestaltung seiner Ansichten über die Konstitution dieser wichtigen Körperklassen entschloss, mussten diese Widersprüche gehoben und

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1, 577, 1887.

ein reichhaltiges beweiskräftiges Material zusammengetragen werden. Dies verdanken wir Arrhenius.

Schon in einer älteren Arbeit über die Leitfähigkeit der Elektrolyte hatte Arrhenius zwei Arten von Molekeln unterschieden und angenommen, dass nur die eine Art, die aktiven Molekeln, sich an der Leitung beteilige, die andere »inaktiv« sei. Er hob hervor, dass wahrscheinlich in äusserster Verdünnung alle inaktiven Molekeln eines Körpers in aktive verwandelt werden. Unter Aktivitätskoeffizient verstand er das Verhältnis zwischen der Anzahl der aktiven und der Summe der aktiven und inaktiven Molekeln; bei unendlicher Verdünnung sollte also der Aktivitätskoeffizient gleich eins werden. Für geringere Verdünnungen war er geringer und wurde dem Verhältnis zwischen der jeweiligen »molekularen« Leitfähigkeit — wir werden bald sehen, was darunter zu verstehen ist — und dem oberen Grenzwert, d. h. dem molekularen Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung, gleich gesetzt. Aber es blieb unentschieden, wie sich die aktiven von den inaktiven Molekeln unterscheiden sollten. Erst nach Erscheinen der oben erwähnten Arbeit van't Hoffs konnte hierfür in der Abhandlung »Über die Dissociation der im Wasser gelösten Stoffe« (l. c.) durch Vergleich des Verhaltens der Elektrolyte in Bezug auf ihre Gefrierpunktserniedrigung und ihr Leitvermögen für den galvanischen Strom eine überraschende und überzeugende Auskunft in der Hypothese der elektrischen Dissociation gegeben werden.

Ich habe schon bemerkt, dass eine Reihe von Körpern, z. B. NaCl, zu hohe Gefrierpunktserniedrigungen ergab. Während eine Grammmolekel Zucker in zehn Liter Wasser gelöst die Gefrierpunktserniedrigung ca. $0{,}186^0$ zeigte, kam einer Grammmolekel Chlornatrium nahezu der doppelte Wert zu. Man kann nun offenbar unter der Annahme, dass das van't Hoff'sche Gesetz auch in diesem Fall gültig bleibt und dass das Chlornatrium eine Spaltung in ein Natrium- und ein Chlorteilchen erleidet, von der die zu hohen Werte herrühren, leicht berechnen, welcher Bruchteil der Grammmolekel in die beiden Teilchen dissociiert ist. Bezeichnet man mit i das Verhältnis zwischen der thatsächlichen Gefrierpunktserniedrigung und dem Wert, den man erhalten müsste, wenn die Substanz »normal« wäre, mit k die Anzahl Teilchen, in die sich jede

Molekel spaltet (für NaCl ist $k = 2$, für MgCl $= 3$ u. s. w.), und mit α den Dissociationsgrad, d. i. die Anzahl der gespaltenen Molekeln dividiert durch die gesamte Molekelzahl, so ist

$$i = 1 + (k - 1)\,\alpha$$

und

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}.$$

Diesen Dissociationsgrad oder, wie ihn Arrhenius damals nannte, diesen Aktivitätskoeffizienten berechnete er nun aus den vorliegenden Gefrierpunktsbestimmungen für eine grosse Anzahl Stoffe, und fand ihn in guter Übereinstimmung mit den Werten, die ihm die Leitfähigkeitsbestimmungen gegeben hatten. Nur diejenigen Stoffe leiteten merklich, die zum Teil gespalten waren, nur durch letzteren Anteil wurde also die Leitung bewirkt, und Arrhenius schrieb deswegen den Teilchen elektrische Ladungen zu und nannte sie »Ionen«. Er verfehlte nicht, schon damals darauf hinzuweisen, wie durchsichtig auch eine Reihe weiterer physikalischer und chemischer Thatsachen im Lichte der Annahme freier Ionen würde.

Es handelt sich nicht, wie wir sehen, um eine Dissoziation, die der des Salmiaks zu vergleichen wäre. Die Spaltungsprodukte enthalten elektrische Ladungen, gleichviel positive und negative Elektrizität entsteht. Man kann nun die Frage aufwerfen: Ja, wo kommen denn plötzlich diese Elektrizitätsmengen her? Die scheinen ja geradezu aus nichts zu entstehen. Eine, wie mir scheint, zufriedenstellende Antwort ist jedoch unschwer darauf zu geben. Denken wir uns metallisches Kalium und metallisches Jod, diese verbinden sich zu Jodkalium. Bei der Verbindung tritt eine grosse Wärmeentwickelung ein, zum Zeichen, dass das Kalium und das Jod beide zusammen genommen von einem Zustand höherer in den niederer chemischer Energie übergegangen sind. Die Verbindung Jodkalium besitzt also einen geringeren Energieinhalt als die freien Elemente besessen hatten. Eine gewisse Menge chemischer Energie wird ihr jedoch zweifellos noch inne wohnen, und wenn wir das Jodkalium in Wasser auflösen, verwandelt sich der Hauptsache nach dieser Inhalt in elektrische Energie unter dem Einfluss des Lösungsmittels und daher die auftretenden Elektrizitätsmengen: das Kaliumion

wird positiv, das Chlorion negativ elektrisch. Mit Hülfe des elektrischen Stromes, indem wir den beiden Ionen die nötige Energie in Form von elektrischer wieder zuführen, können wir sie auf eine höhere Energiestufe bringen d. h. in Elemente zurückverwandeln, die sich an der Elektrode unelektrisch ausscheiden. Man sieht durch diese Betrachtung auch deutlich den Unterschied zwischen Ionen und Elementen: sie haben einen meistens sehr verschiedenen Energieinhalt; Elemente und die zugehörigen Jonen sind zwei ganz verschiedenartige Dinge mit verschiedenen Eigenschaften, die nichts weiter mit einander zu thun haben, als dass sie sich in einander umwandeln lassen.

Blieben auch der Theorie in den ersten Jahren zahlreiche Anfeindungen nicht erspart, so ist sie doch stets siegreich hervorgegangen, und heutzutage sind es nur wenige, die sich offen als ihre Gegner bekennen. Es ist aber auch der Vorteil, den sie gewährt hat und stündlich gewährt, geradezu unübersehbar. Auch wir werden fortan ihren Nutzen spüren.

IV.

Die Wanderung der Ionen.

Nehmen wir die wässerige Lösung eines Elektrolyten, z. B. Chlorwasserstoffsäure, so haben wir mit positiver Elektrizität beladene Wasserstoffionen $\overset{+}{H}$ und mit negativer Elektrizität beladene Chlorionen $\overset{-}{Cl}$ darin. Wir können jetzt das von Faraday aufgestellte Gesetz in die Form fassen, dass erstens jede Leitung der Elektrizität durch eine Lösung nur erfolgt durch Bewegung der ponderablen Teilchen, an denen die Elektrizitätsmengen haften, in diesem Fall also der Wasserstoff- und der Chlorionen, und dass zweitens an chemisch äquivalenten Stoffmengen gleiche Elektrizitätsmengen sitzen.

Einen galvanischen oder, was dasselbe ist, einen elektrischen Strom kann man in einem Elektrolyten erregen einmal dadurch, dass man in ihn zwei Elektroden taucht, die von einer Stromquelle aus, die eine mit positiver, die andere mit negativer Elektrizität gespeist werden. In Folge des dadurch eintretenden Potentialgefälles kommt eine Bewegung der Ionen des Elektrolyten zu Stande, und man sagt, durch die Flüssigkeit geht ein galvanischer Strom. Bei dieser Versuchsanordnung tritt stets eine unter Umständen allerdings unmerkliche Zersetzung des Elektrolyten ein, bei Chlorwasserstoffsäure wird gasförmiger Wasserstoff und gasförmiges Chlor an den Elektroden in unelektrischem Zustande ausgeschieden. Andernfalls kann man einen galvanischen Strom auch ohne Zuhülfenahme von Elektroden, durch Induktion, hervorbringen, in welchem Fall kein Übergang aus dem Ionen- in den unelektrischen Zustand stattfindet.

Leitet man also, wie man sich ausdrückt, einen elektrischen Strom durch einen Elektrolyten, so gehen durch den Quer-

schnitt in jedem Augenblick je eine bestimmte Anzahl positiver Ionen in der einen Richtung und negativer Ionen in der entgegengesetzten Richtung. Man hat früher zu dem Glauben geneigt, dass die jeweilig hindurchgewanderte Anzahl (einwertiger) positiver und negativer Ionen gleich sein müsste, wohl durch die früher erwähnte Beobachtung geleitet, dass die Mengen der an den Elektroden ausgeschiedenen Bestandteile des Elektrolyten einander äquivalent sind.

Dies ist jedoch durchaus nicht der Fall. Die Erscheinungen der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden stehen durchaus nicht in so engem Zusammenhang. Das Verdienst die einschlägigen Verhältnisse klar erkannt zu haben, gebührt in erster Linie Hittorf[1]), und zwar gewann er die Erkenntnis durch das Studium der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen des Elektrolyten.

Sehen wir zu, wie es möglich ist, hieraus Schlüsse auf die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen zu ziehen. Bei dem Hindurchleiten eines Stromes durch den Elektrolyten, hier also durch die chlorwasserstoffsaure Lösung, findet eine Bewegung der Ionen und an den Elektroden eine Ausscheidung statt. Von vornherein sind im Elektro lyten gleich viel positive und negative Ionen vorhanden; würde nun z. B. an der positiven Elektrode ein negatives Ion in den unelektrischen Zustand übergeführt, ohne dass gleichzeitig ein positives Ion an der anderen Elektrode aus der Lösung verschwände, so würde die Lösung mehr positive als negative Ionen enthalten, also positiv elektrisch sein. Da aber an den Ionen sehr grosse Elektrizitätsmengen haften, würde die elektrische Ladung stark sein. Sollte jetzt etwa noch ein negatives Ion sich ausscheiden, so würde dazu eine grosse Arbeitsleistung erforderlich sein, weil die positiv geladene Flüssigkeit vermöge der Anziehung, die sie auf die negative Elektrizitätsmenge ausübt, sich diesem Vorgang widersetzt. Dagegen wird die Ausscheidung eines positiv geladenen Ions an der anderen Elektrode begünstigt werden. Da nun diese eben besprochenen elektrostatischen Kräfte gegenüber den anderen hier ins Spiel kommenden sehr bedeutend sind, so

[1]) Pogg. Ann. 89; 98; 103; 106. 1853—1859. Ein Abdruck findet sich in Ostwalds Klassiker d. exakt. Wiss. Nr. 21 und 23.

muss sich die Zersetzung in der Weise regeln, dass stets eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen gleichzeitig die Lösung verlässt; in diesem Fall bleibt die Flüssigkeit elektrisch neutral.

Haben wir uns nun die Notwendigkeit der gleichzeitigen Ausscheidung beider Ionen an den Elektroden veranschaulicht, so wissen wir ferner aus der Elektrizitätslehre, dass in einem Stromkreis die Stromstärke, d. h. die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt fliessende Elektrizitätsmenge, in allen Punkten gleich ist. Die gesamte Elektrizitätsmenge wird aber dargestellt durch die Summe der in entgegengesetzter Richtung fliessenden positiven und negativen Elektrizität, und es streitet nicht wider die Lehre, wenn in einem Punkt eines Stromkreises die Gesamtmenge 1 aus $^1/_2$ positiver und $^1/_2$ negativer, an einem anderen Punkt desselben Stromkreises etwa aus $^1/_4$ positiver und $^3/_4$ negativer Elektrizität sich zusammensetzt. Denn die Bewegung der einen Elektrizität in der einen Richtung ist ja gleichwertig der Bewegung der anderen in der entgegengesetzten, weswegen wir ja auch formal berechtigt sind, die gesamte Elektrizität uns für gewöhnlich in einer Richtung wandernd zu denken, in Wirklichkeit kann ein beliebiger Bruchteil in der einen und der Rest in der anderen Richtung fliessen. Es liegt demnach keine Notwendigkeit für gleich schnelle Bewegung der beiden Ionen vor, die nur aus der Bedingung, dass stets gleiche positive und negative Elektrizitätsmengen durch den Querschnitt gehen müssten, folgen würde.

In der That geht in dem metallenen Teil eines galvanischen Stromkreises, oder besser gesagt, in Leitern erster Klasse stets gleichviel positive und negative Elektrizität durch den betrachteten Querschnitt, nicht aber stets bei Elektrolyten, bei Leitern zweiter Klasse, im Gegenteil hier höchst selten. Dies hängt mit der verschiedenen Beweglichkeit der Ionen zusammen. So haben das Wasserstoff- und das Chlorion eine sehr verschiedene Beweglichkeit; werden beide Ionen den gleichen Kräften unterworfen, so wandert das Wasserstoffion etwa fünfmal so schnell als das Chlorion, wie ich vorausnehmen will. Wir werden sehen, dass man mit der Annahme von der Verschiedenart der Ionenbeweglichkeit eine Reihe von Thatsachen gut zusammenfassen kann. Zu beachten jedoch

ist, dass in jedem Volumteil des Elektrolyten stets die gleiche Menge positiver und negativer Ionen vorhanden sein muss.

Zuerst wollen wir uns das Vorbeigehen der Ionen an einander mit ungleicher Wanderungsgeschwindigkeit durch zwei Reiterreihen veranschaulichen, die an einander vorbeireiten. Der eine Zug reitet im Schritt, der andere im Galopp. Kreuzt etwa ein Graben den Weg, so werden, wenn sich der zweite Zug mit einer fünffachen Geschwindigkeit bewegt, fünf Reiter in der einen Richtung den Graben in derselben Zeit passieren wie ein Reiter des ersten Zuges in der anderen Richtung, und von den sechs in der Zeiteinheit über den Graben gesetzten Reitern gehören demnach fünf zur zweiten und einer zur ersten Schar. Hat jeder dieser Reiter den sechsten Teil eines Scheffels Hafer bei sich, so passiert in der Zeiteinheit ein Scheffel Hafer den Graben; $^5/_6$ wandert jedoch in der einen und nur $^1/_6$ in der anderen Richtung. Wir können dieses Bild direkt auf die elektrolytische Wanderung übertragen. Wird eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure in einen Stromkreis gethan, so geschieht der Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 durch den Querschnitt der Lösung auf die Weise, dass $^5/_6$ positive Elektrizität mit den Wasserstoffionen in der einen und $^1/_6$ negative Elektrizität mit den Chlorionen in der anderen Richtung hindurchwandert. Wir können leicht berechnen, welche Folgen diese ungleiche Wanderungsgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung der Lösung haben muss.

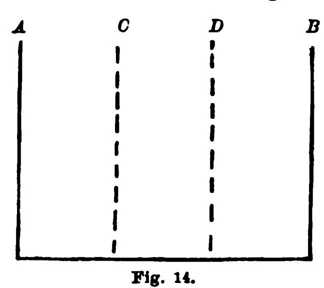


Fig. 14.

Zwischen den Elektroden *A* und *B* (Fig. 14) sei eine Lösung von Chlorwasserstoff, die 30 Grammäquivalente davon enthält, in jedem Drittel des Gefässes also 10. Wir leiten nun 96540 Coulomb durch die Lösung. Dies besagt, dass an den Elektroden *A* und *B* je ein Grammäquivalent Wasserstoff und Chlor ausgeschieden wird. Diese Menge denken wir uns entfernt. Die gleiche Elektrizitätsmenge von 96540 Coulomb muss durch jeden beliebigen Querschnitt des Elektrolyten gegangen sein, also auch durch die Querschnitte *C* und *D*. Wanderten beide Ionen gleich schnell, so würde ein halbes

Grammäquivalent $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen mit 48270 Coulomb aus *BD* durch *DC* nach *AC* hinüber und ein halbes Grammäquivalent $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen mit ebenfalls 48270 Coulomb von *AC* durch *CD* nach *DB* hinübergewandert sein, zusammen ein Grammäquivalent Ionen durch die Querschnitte *C* und *D*. Da aus *AC* 1 Grammäquivalent $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen durch Zersetzung entfernt, $^1/_2$ Grammäquivalent durch Wanderung hinzugekommen ist, so haben wir in *AC* jetzt noch $9^1/_2$ Grammäquivalente $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen, und da ein halbes Grammäquivalent $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen von *AC* fortgegangen ist, auch genau soviel $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen. Durch ähnliche Betrachtung finden wir auch für *DB* $9^1/_2$ Grammäquivalente Chlorwasserstoffsäure. Daraus folgt, dass bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit von $\overset{+}{\mathrm{H}}$- und von $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen die Konzentrationen in *AC* und *BD* gleich sind. In der mittleren Schicht *DC* ist dagegen die ursprüngliche Zusammensetzung, 10 Äquivalente, erhalten geblieben, weil genau soviel Ionen zugekommen als weggegangen sind; diese Schicht bildet nur einen Durchgangsort.

Nun sollen aber die $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen fünfmal so schnell wandern als die $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen. Es sind demnach $^5/_6$ Grammäquivalente $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen mit $^5/_6 \cdot 96540$ Coulomb von *BD* durch *DC* nach *AC* und $^1/_6$ Grammäquivalente $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen mit $^1/_6 \cdot 96540$ Coulomb von *AC* durch *CD* nach *DB* gewandert, zusammen wieder 1 Grammäquivalent Ionen mit 96540 Coulomb durch die Querschnitte *C* und *D*. Die ursprüngliche Zusammensetzung in dem mittleren Teil *CD* hat sich offenbar wiederum nicht geändert, sondern nur die in *AC* und *BD*, letztere in folgender Weise. 1 Grammäquivalent $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen ist aus *AC* durch Zersetzung verschwunden, $^5/_6$ sind durch Wanderung hinzugekommen, es befinden sich demnach noch $9^5/_6$ Grammäquivalente $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen in *AC* und genau soviel $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen, da nur $^1/_6$ von den 10 Grammäquivalenten weggewandert ist. In *BD* sind nur noch $9^1/_6$ Grammäquivalente $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen, da $^5/_6$

herausgewandert sind, und ebenso viele $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ionen; denn 1 Äquivalent von letzteren ist an der Elektrode ausgeschieden, und nur $^1/_6$ ist durch Wanderung hinzugekommen. Insgesamt haben wir also in AC $9^5/_6$ und in BD $9^1/_6$ Äquivalente Chlorwasserstoffsäure, oder es ist in AC ein Verlust von $^1/_6$, in BD einer von $^5/_6$ Äquivalent eingetreten.

Aus diesen beiden Beispielen folgt als Regel: Der Verlust an der Kathode (in AC) verhält sich zum Verlust an der Anode (BD) wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions ($\overline{\mathrm{Cl}}$) zu der des Kations ($\overset{+}{\mathrm{H}}$), im letzten Fall wie 1 : 5.

Auf die eben dargelegte Weise haben die Konzentrationsänderungen an den Elektroden Hittorf Aufschluss über die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen gegeben, und man hat diese Anschauungsweise, wenn auch zuerst mit Widerstreben, jetzt allgemein angenommen.

Bei flüchtiger Überlegung neigt man zuerst zu der Meinung, dass, wenn das eine Ion schneller als das andere wandert, auf der einen Seite positive, auf der anderen negative Ionen sich anhäufen müssten. Dies ist natürlich, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall. Ist z. B. allgemein x die Menge der ausgeschiedenen positiven Ionen, y die Menge der aus BD durch CD nach AC hineingewanderten positiven Ionen, so ist um die Menge $x-y$ positiver Ionen AC gegen früher ärmer geworden. Die gleiche Menge $x-y$ negativer Ionen muss jedoch stets nach BD hinübergewandert sein, da, wenn x Ionen an der Elektrode ausgeschieden sind, auch x Ionen insgesamt die Querschnitte C und D passieren müssen und y von BD nach AC gegangen sind. Die gleiche Betrachtung gilt für BD. Damit dem Grundgesetz der Elektrizitätslehre, dass in allen Punkten die Stromstärke gleich ist, genügt wird, müssen sich die Verhältnisse in der geschilderten Weise anordnen.

Eine zweite Frage, die aufstossen könnte, ist noch die: Wie kann an der Elektrode B 1 Grammäquivalent $\overline{\mathrm{Cl}}$-Ionen ausgeschieden werden, während doch nur $^1/_6$ Äquivalent durch jeden beliebigen Querschnitt wandert? Wir können hier annehmen, dass stets ein grosser Überschuss von Ionen

unmittelbar an den Elektroden vorhanden ist, so dass jederzeit mehr zersetzt werden können als durch Wanderung herankommen. Die gewöhnliche Diffusion greift hierbei helfend ein.

Die Bestimmung des Verhältnisses der Wanderungsgeschwindigkeiten zweier Ionen gestaltet sich nun nach dem Vorhergehenden prinzipiell einfach. Wir werden stets die ganze Flüssigkeit in drei Teile zu teilen und bei Kenntnis der ursprünglichen Konzentration die einzelnen Konzentrationen nach Hindurchleiten einer bestimmten Elektrizitätsmenge zu untersuchen haben. Die mittlere Schicht muss stets ungeändert geblieben sein; es giebt uns dies Gewissheit darüber, dass nicht durch Diffusion der an den Polen befindlichen Anteile in einander, etwa bei zu langer Dauer des Versuches, die Resultate gefälscht sein können. Gewöhnlich rechnet man nicht mit den »Verlusten«, sondern mit den übergeführten Mengen. Nenne ich die durch den Strom an den Elektroden ausgeschiedene Menge des Kations oder des Anions, ausgedrückt in Äquivalenten, 1, beide sind ja gleich, und ist der Bruchteil n von einem Grammäquivalent des Kations von der Anode zur Kathode übergeführt, so muss der Bruchteil $1-n$ von einem Grammäquivalent des Anions von der Kathode zur Anode übergeführt worden sein. Diese experimentell festgestellten Werte n und $1-n$ nennt man die Überführungszahlen des Kations bez. des Anions, und ihr Verhältnis giebt mir nach den oben entwickelten Ansichten das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\frac{n}{1-n} = \frac{u}{v} = \frac{\text{Verlust an der Anode}}{\text{Verlust an der Kathode}}.$$

u bedeutet die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions.

Unter »relativer Wanderungsgeschwindigkeit« eines Ions versteht man endlich den von ihm zurückgelegten Weg dividiert durch die Summe der von beiden Ionen zurückgelegten Wege; sie wird für das Anion offenbar ausgedrückt durch n und für das Kation durch $1-n$; denn den zurückgelegten Wegen sind die übergeführten Mengen proportional.

Wie wir sehen, sind wir also im Stande, die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten und damit das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zu ermitteln, nicht aber auch

schon die Einzelwerte für die letzteren, ausgedrückt in einem bestimmten Mass.

Bei Ausführung eines Versuches ist natürlich auch die ausgeschiedene Menge der Ionen zweckentsprechend zu berücksichtigen. Ein Beispiel, das ich nach Hittorf gebe, wird die Verhältnisse klarlegen und zugleich zeigen, wie die Rechnung am bequemsten zu führen ist.

Eine Lösung von salpetersaurem Silber wurde eine Zeit lang elektrolysiert und die gesamte ausgeschiedene Silbermenge bestimmt; sie betrug 1,2591 *g* Ag. Ein und dasselbe Volum der Lösung um die Kathode lieferte vor der Elektrolyse 17,4624 *g* AgCl, nach der Elektrolyse 16,6796 *g* AgCl, sie büsste demnach ein: 0,7828 *g* AgCl oder 0,5893 *g* Ag. Wäre gar kein Silber durch Wanderung hinzugekommen, so hätte die Lösung um die ausgeschiedene Silbermenge ärmer gefunden werden müssen, nun wurde sie nur um 0,5893 *g* Ag ärmer gefunden, folglich waren

$$\begin{array}{r} 1{,}2591 \\ -0{,}5893 \\ \hline 0{,}6698\ g\ \text{Ag} \end{array}$$

durch Wanderung hinzugekommen. Wäre ebensoviel Silber durch Wanderung hinzugekommen als ausgeschieden ist, nämlich 1,2591 *g*, so wäre offenbar die Überführungszahl des Silbers = 1, d. h. das $\overline{NO_3}$-Ion hätte sich an der Wanderung gar nicht beteiligt; nun sind aber nur 0,6698 *g* übergeführt, folglich ist

$$\frac{0{,}6698}{1{,}2591} = 0{,}532$$

die Überführungszahl des Silbers. 1 — 0,532 = 0,468 ist die Überführungszahl des $\overline{NO_3}$-Ions.

Zur Kontrolle hätte noch die Lösung an der Anode untersucht werden können, es würde sich dort ein Verlust von 0,6698 *g* Ag ergeben haben.

Ist es für die Analyse bequemer, so wird man natürlich ebenso gut die Mengen der negativen Ionen ermitteln können und zwar an der Anode oder der Kathode, wenn man nicht der Sicherheit wegen die Bestimmung an beiden Elektroden auszuführen vorzieht. Als ein hierauf bezügliches Beispiel mag

die Bestimmung der Überführungszahlen von Kadmium- und Chlorionen dienen. In diesem Fall bestand die Anode aus amalgamiertem Kadmium; dieses bildete mit dem sich ausscheidenden Chlor Chlorkadmium. Der Gewichtsverlust der Anode ergab demnach die gesamte ausgeschiedene Menge Chlor. Nun war die ursprüngliche Konzentration an Chlor um die Anode bekannt, nach der Elektrolyse wurde sie wiederum analytisch festgestellt. Die gesamte Menge gebildeten Chlorkadmiums befand sich in diesem Volum, sie wurde berücksichtigt und dieses Chlor in Abzug gebracht. Der dann verbleibende Gehalt an Chlor gab abgezogen von der ursprünglichen Menge den »Verlust« woraus wie vorhin die übergeführte Chlormenge sich leicht berechnen lässt: sie ist gleich der an Kadmium gebundenen Menge Chlor, vermindert um die als »Verlust« bezeichnete Menge.

Von Apparaten, deren man sich zur Ausführung von Messungen bedient hat, giebt es eine grosse Anzahl. Um eine Anschauung davon zu geben, greife ich den von Nernst und Loeb zur Ermittelung der Überführungszahlen von Silbersalzen gebrauchten heraus.[1]) (Siehe Figur 15.) Beide Elektroden bestanden aus Silber. Auf der Kathode schlug sich eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende Menge Silber nieder, während von der Anode die gleiche Menge aufgelöst wurde. Seine Form war im wesentlichen die einer Gay-Lussac'schen Burette.

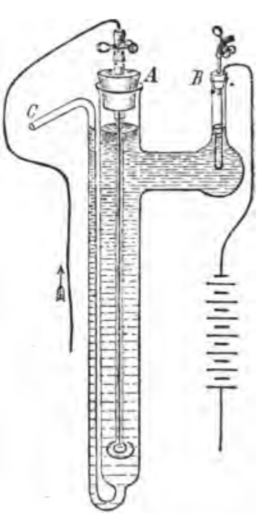


Fig. 15.

»Um das lästige Herabfallen des an der Kathode sich niederschlagenden Silbers zu vermeiden, ist ein seitliches Ansatzrohr von derselben Weite wie das Hauptrohr angeschmolzen, welches in eine Kugel endigt, die zur Aufnahme der Kathode dient. Eingeführt wird dieselbe durch das engere Rohr *B*. Sie besteht aus einem an einem Silberdraht be-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 948. 1888.

festigten und cylindrisch gerollten Silberblech. Die Anode, ein an seinem unteren Ende spiralförmig gewickelter Silberdraht, wird durch *A* eingeführt und reicht bis auf den Boden des Gefässes. Sein gerader Teil ist mit einer dünnwandigen Glaskapillare überzogen. . . Die Öffnungen *A* und *B* tragen durchbohrte, von kurzen Glasröhren durchsetzte Korke. Das Röhrchen bei *A* lässt den Elektrodendraht einfach hindurchgehen, während dasjenige bei *B* einen seitlich eingeschmolzenen Platindraht besitzt, an welchem die Elektrode aufgehängt wird. Es kann so *A* durch ein über Draht und Röhrchen gezogenes Endchen Gummischlauch mittelst Quetschhahn verschlossen, bei *B* vermittelst eines Gummischlauches gesaugt oder geblasen werden, ohne die Elektroden zu erschüttern.

Bei Ausführung eines Versuches wurde nun ein solcher Apparat samt Elektroden und Korken, aber ohne die Gummiverbindungen, gewogen; *A* alsdann in erwähnter Weise geschlossen und bei *B* gesaugt, während die Mündung von *C* unter die Oberfläche der betreffenden Lösung tauchte. Der Apparat füllte sich so bis zur Höhe der oberen Wand des Ansatzrohres und enthielt, je nach Grösse, 40 oder 60 *ccm* Lösung. Nunmehr wurde das Ausflussrohr ebenfalls durch ein Gummikäppchen verschlossen, der Apparat aufrecht in einen Wasserthermostaten nach Herrn Ostwald gehängt und, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hatte, die Stromleitung angelegt. Sofort nach Beendigung der Elektrolyse wurde das Ausflussrohr geöffnet und durch Anblasen bei *B* beliebige Teile der Lösung in tarierte Gefässe gefüllt, gewogen und analysiert. Die Menge der im Apparat verbleibenden Lösung wurde durch die Gewichtszunahme desselben bestimmt. Wenn nun während des Versuches keine Mischung durch Diffusions- oder Konvektionsströme stattgefunden hat, so wird bei passender Einteilung die zuerst auslaufende Schicht, die konzentriertere Lösung an der Anode, genügende Menge unveränderte Lösung enthalten, um vollständig nachzuspülen. Die folgenden Schichten müssen eine unveränderte Konzentration zeigen, während der im Apparat zurückbleibende Anteil die verdünnte Lösung um die Kathode enthält. Die Probe dafür, dass der Versuch brauchbar war, lag also sowohl in dem Unverändertsein der mittleren Schichten, wie darin, dass die Lösung um die Kathode soviel Silber verloren hatte, als diejenige um die Anode mehr enthielt.« —

Hittorf legte sich bald zu Beginn seiner ausgedehnten experimentellen Untersuchungen die wichtige Frage vor: Sind diese ermittelten Überführungszahlen konstante Grössen oder sind sie variabel? Und im letzteren Falle, wovon können sie abhängig sein? Da ergiebt sich denn bei näherer Überlegung, dass hier drei Dinge in Betracht zu ziehen sein werden: Der Einfluss der angewandten Stromstärke, der Einfluss der Konzentration und der Einfluss der Temperatur. Hittorf fand, dass die Stromstärke ohne Belang, dass also das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit von der Stärke der auf die Ionen wirkenden Kräfte unabhängig war. Dagegen spielte die Konzentration eine Rolle: Erst von einem bestimmten Werte an blieben bei weiterer Verdünnung die Überführungszahlen konstant.

Es ist dies unschwer zu verstehen. Bei grösseren Konzentrationen haben wir noch ziemlich viel undissociierte Molekeln, die der Fortbewegung der Ionen und zwar je nach der Natur des Ions, dem einzelnen in verschiedenem Masse, hinderlich sind; bei grösser werdender Verdünnung verschwinden sie allmählich, und nun kommen wir zu konstanten Verhältnissen.

Von einem Einfluss der Temperatur nahm Hittorf innerhalb der engen Grenzen, in denen er arbeitete, nichts wahr. Bei ausgedehnteren späteren Messungen wurde jedoch ein solcher festgestellt, und zwar hat es den Anschein, als ob mit steigender Temperatur die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen sich einander nähern.

Wechselt man das Lösungsmittel und nimmt statt Wasser etwa Methyl- oder Äthylalkohol, so können die für Wasser gefundenen Überführungszahlen ihre Geltung verlieren.

Wir haben bisher nur einwertige Ionen in Betracht gezogen. Bei zwei- oder mehrwertigen Ionen gestaltet sich die Bestimmung der Überführungszahl ganz analog. Haben wir etwa ein zweiwertiges Ion verbunden mit zwei einwertigen, entgegengesetzt geladenen, wie es in $\overset{++}{\text{Ba}}\overset{-}{\text{Cl}}_{\overset{-}{\text{Cl}}}$ der Fall ist, so bedeutet $\frac{n}{1-n}$ das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit des $\overset{++}{\text{Ba}}$-Ions zu der der beiden $\overset{-}{\text{Cl}}$-Ionen.

Doch noch einen weiteren Gewinn bot das Studium der Konzentrationsänderungen an den Elektroden. Es war dadurch

die Möglichkeit gegeben, die Ionen, in die ein Salz zerfällt, festzustellen. Cyansilber löst sich in Cyankaliumlösung. Von vornherein ist es nicht möglich, etwas über die Art der hier auftretenden Ionen auszusagen. Hittorf leitete nun einen Strom durch die Lösung und fand, dass an der Kathode Silber ausgeschieden wurde. Er untersuchte ferner die Menge des Kaliums und des Silbers an der Kathode vor und nach der Elektrolyse, und es ergab sich, dass mit Einschluss des ausgeschiedenen Silbers sich nach der Elektrolyse eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, gemessen durch ein eingeschaltetes Silbervoltameter, entsprechende Menge Kalium im Vergleich zu Silber mehr befand, als ursprünglich in der Lösung vorhanden war. Diesen Befund deutete er in folgender Weise: $\overset{+}{K}$ ist das positive Ion und $\overset{-}{Ag(CN)_2}$ das negative Ion. Abgesehen von der ausgeschiedenen Menge müssen ja stets in der Lösung gleich viel positive und negative Ionen, demnach äquivalente Mengen Silber und Kalium, vorhanden sein. Die ausgeschiedene Menge $\overset{+}{K}$ hat sich in der Flüssigkeit wieder aufgelöst, daher der der durchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende Überschuss von Kalium. Das ausgeschiedene Silber ist sekundären Ursprungs, es ist in Folge der zersetzenden Wirkung des Kaliums entstanden. Seine Menge war ebenfalls der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechend. In ähnlicher Weise fand er, dass Natriumplatinchlorid in zwei Natriumionen und das Ion $\overset{--}{PtCl_6}$, Natriumgoldchlorid in ein Natriumion und das Ion $\overset{-}{AuCl_4}$, Ferrocyankalium in vier Kaliumionen und das Ion $\overset{----}{FeCy_6}$, Ferricyankalium in drei Kaliumionen und das Ion $\overset{---}{FeCy_6}$ u. s. w. gespalten sind.

Diese Deutungen Hittorf's, die damals auf starken Widerspruch stiessen, haben sich späterhin als vollkommen richtig bewährt. Auf anderem Wege, z. B. durch Gefrierpunktsbestimmungen, können wir jetzt seine Schlüsse bestätigen.

Erwähnt sei schliesslich noch ein Versuch, den Hittorf in Bezug auf die Elektrolyse gemischter Lösungen ausgeführt hat. Aus seinen Untersuchungen mit Chlorkalium und Jodkalium hatte sich ergeben, dass das Chlor- und Jodion sehr nahe

gleich schnell wandern. Wir werden nach unseren jetzigen Anschauungen von den freien Ionen von vornherein mit grosser Sicherheit sagen können, dass danach in einer Lösung, die ein Gemisch von beiden Elektrolyten enthält, das Chlor- und das Jodion sich gleichmässig an der Wanderung beteiligen werden und demnach ihr Verhältnis vor und nach der Elektrolyse in allen Teilen der Flüssigkeit gleichgeblieben sein wird, was auch thatsächlich gefunden wurde. Damals war die Frage sehr strittig. An der positiven Elektrode scheidet sich nämlich nur Jod sichtbar aus, kein Chlor, und da man die Erscheinungen der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden nicht auseinander hielt, so glaubte man, dass möglicherweise nur das Jod, der leichter zersetzbare Bestandteil, die Leitung besorge. Dass an der Elektrode nur Jod erscheint, ist eine Sache für sich und hat, wie gesagt, nichts mit den Vorgängen der Leitung zu thun.

F. Kohlrausch[1]) hat neuerdings eine übersichtliche Darstellung der Wanderungsverhältnisse der Ionen in den wichtigsten und bestuntersuchten Elektrolyten gegeben. Ich setze die Tabelle hierher. Die Zahlen bezeichnen die relative Wanderung des Anions, die Gehalte m die Grammäquivalente im Liter Lösung.

---

[1]) Wied. Ann. 55, 287. 1893.

Tabelle I. (Hittorf'sche Zahlen für das Anion.)

$\frac{\text{g-Aequ.}}{\text{Liter}}$ $m =$	0,01	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	8	10	20
KCl	—	0,503	0,509	**0,507**	0,512	0,512	—	0,514	—	—	0,516	**0,514**	—	—	—	—	—	—	—
Kuschel	—	0,530	—	—	—	0,505	—	0,517	—	—	0,521	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaCl$	—	—	0,62	0,63	0,63	—	—	0,63	—	—	—	—	0,65	0,65	0,65	—	—	—	—
$LiCl$ *k*	—	—	0,68	0,70	0,72	—	—	0,73	0,74	—	0,74	—	0,75	—	—	0,77	—	—	—
NH_4Cl	—	—	—	0,508	—	—	—	0.514	—	0,514	—	—	0,517	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}BaCl_2$	—	—	—	0,61	0,58*b*	—	—	—	0,64	—	—	**0,66**	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}CaCl_2$	—	—	0,61*b*	**0,68**	—	—	—	—	0,69	—	—	—	—	0,725	—	0,75	0,77	0,79	—
$\frac{1}{2}MgCl_2$	—	—	—	0,68	0,68	—	—	—	0,71	—	—	—	—	—	**0,78**	—	0,81	—	—
HCl	0,21	—	—	0,21	0,17	0,16	—	0,17	—	—	—	0,19	—	—	—	—	0,32	—	—
$\frac{1}{2}CdJ_2$	—	0,61	0,65*b*	0,68	0,88	0,93	—	—	1,11	1,17	—	—	1,27	—	—	—	—	—	—
Lenz	—	—	—	—	0,80	—	0,93	—	1,04	—	1,14	—	—	—	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,50	—	0,49	—	—	0,49	—	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	**0,61**	0,61	0,61	—	—	—	—	—	—	0,60	—	0,59	—	—	—	—
$AgNO_3$	—	0,524	0,526	0,526	—	0,525	0,52	—	0,50	—	0,47	—	—	—	—	—	—	—	—
L. u. Nernst	0,526	0,526	0,528	0,529	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Ca(NO_3)_2$	—	—	—	0,61	—	—	—	—	—	—	—	—	0,65	—	—	0,71	—	—	—
$KClO_3$	—	—	—	0,46	—	0,445	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,32	0,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,33	—	—	—	—
$NaC_2H_3O_2$	—	—	—	0,44	—	0,42	—	—	—	0,42	—	—	—	0,41	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	—	0,50	—	—	—	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	—	—	—	—	—	0,63	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Li_2SO_4$ *k*	—	—	—	0,60	0,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,76	—	0,78	—	—	—	—
$\frac{1}{2}CuSO_4$	—	—	—	0,64	0,65	0,65	—	0,68	0,70	0,72	0,73	—	—	—	—	—	—	—	—
Kirmis	—	—	—	—	0,64	0,65	0,68	0,68	0,69	0,71	0,73	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	—	—	—	0,21	0,21	—	—	—	0,17	—	0,19*w*	—	0,18*w*	0,18	—	—	—	0,27	0,40
$\frac{1}{2}K_2CO_3$ *k*	—	0,30	—	**0,37**	—	—	0,43	0,44	—	0,42	—	—	0,41	—	—	—	0,34	—	—
$\frac{1}{2}Na_2CO_3$ *k*	—	—	—	0,48	0,52	—	—	—	0,55	—	—	—	0,53	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Li_2CO_3$ *k*	—	—	—	0,59	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH *k*	—	—	—	0,74	0,73	—	—	0,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaOH$ *k*	—	—	—	0,84	—	0,80	—	—	0,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$LiOH$ *k*	—	—	—	—	0,85	—	0,87	—	—	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{\text{g-Aequ.}}{\text{Liter}}$ $m =$	0,01	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	8	10	20

V.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Spezifische und molekulare, bezw. äquivalente Leitfähigkeit. Den Begriff des Widerstandes bei Leitern erster Klasse haben wir bereits kennen gelernt. Der Widerstand eines solchen ist einmal abhängig von der Natur des Stoffes, sodann von seiner Gestalt und von der Temperatur. Nennen wir den Widerstand eines bestimmten Stoffes, den ein Cylinder von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt hat, k, so ist der Widerstand eines beliebigen anderen gleichförmigen Stückes bei derselben Temperatur $= k\frac{l}{q}$, wo l die Länge in Metern und q den Querschnitt in Quadratmillimetern bezeichnet. Der Faktor k stellt uns den spezifischen Leitungswiderstand eines Stoffes dar.

Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, hat man als Einheit den Widerstand gewählt, den ein Cylinder Quecksilber von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt bei 0^0 besitzt, und darauf die spezifischen Widerstände der anderen Stoffe bezogen. Ich kann bei Benutzung dieser Einheit auch sagen: der Faktor k für einen beliebigen Stoff giebt mir die Zahl, mit der der Widerstand einer gewissen Menge Quecksilber bei 0^0 multipliziert werden muss, damit ich den Widerstand einer gleichgestalteten Menge jenes Stoffes bekomme.

Ausser der Quecksilber- oder der sogenannten Siemens'schen Einheit wird ebenso oft das Ohm als Einheit benutzt; es ist dies ja der Widerstand des Leiterstückes, das bei einer Stromstärke von einem Amper zwischen seinen Enden einen Abfall der elektromotorischen Kraft um ein Volt veranlasst. Der spezifische Widerstand, ausgedrückt in Ohm, ist natürlich der, den ein Cylinder des betreffenden Stoffes von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt besitzt.

Die Siemenseinheit steht zum Ohm im Verhältnis von 1 : 1,063. Um Siemenseinheiten in Ohm umzuwandeln, hat man demgemäss durch 1,063 zu dividieren, bei der umgekehrten Verwandlung ist mit 1,063 zu multiplizieren.

Neuerdings gebraucht man als Einheit das Centimeter und versteht unter spezifischem Widerstand nicht den Widerstand eines Cylinders von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt, sondern den eines Würfels mit der Kante 1 *cm*. Dieser spezifische Widerstand ist also 10000mal so klein als der vorige.

Je grösser der Widerstand, desto geringer die Leitfähigkeit, und je grösser die Leitfähigkeit, desto geringer der Widerstand. Widerstand und Leitfähigkeit sind offenbar reziproke Grössen:

$$W = \frac{1}{L}.$$

Speziell bei Flüssigkeiten spricht man meistens von Leitfähigkeiten, und wir werden dies fortan auch thun. Man wird nun a priori bei Leitern zweiter Klasse ganz wie bei Leitern erster Klasse als spezifische Leitfähigkeit die in reziproken Ohm oder Siemens ausgedrückte Leitfähigkeit betrachten können, die ein Flüssigkeitscylinder von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt oder ein Würfel von 1 *cm* Seitenlänge zeigt. Speziell für Lösungen, mit denen wir es beinahe ausschliesslich zu thun haben werden, hat sich dieser Begriff jedoch als ungeeignet erwiesen, um numerische Beziehungen zu erhalten. Bei ihnen hängt ja die Leitfähigkeit (nahezu) ausschliesslich von dem gelösten Stoff ab, und man vergleicht deshalb zweckmässig die Leitfähigkeit solcher Lösungen, die eine Grammmolekel gelöst enthalten. Man nennt diese Leitfähigkeit die molekulare Leitfähigkeit.

Ist v das Volum in *ccm*, in dem eine Grammmolekel gelöst ist, so ist die molekulare Leitfähigkeit $\mu = v \times$ der spezifischen Leitfähigkeit. Man kommt zu diesem Wert durch folgende Überlegung. Denken wir uns zwei parallele Elektroden mit genau 1 *cm* Abstand, etwa zwei gegenüberstehende Wände eines Gefässes, und bringen wir zwischen sie ein Liter einer Grammmolekularlösung, also einer Lösung, für die das Volum, in dem eine Grammmolekel gelöst ist, gleich 1000 ist, so ist der Querschnitt dieser Lösung, rechtwinklig zur Stromrichtung, gleich 1000 *qcm*, die Leitfähigkeit dieser Lösung nennt

man die molekulare Leitfähigkeit μ, und sie ist demnach 1000 mal so gross als die spezifische Leitfähigkeit l eines Würfels von 1 *cm* Kantenlänge, also $\mu = v \cdot l$. Haben wir eine halbnormale Lösung, wo $v' = 2000$ ist, so müssen 2 Liter zwischen die Elektroden gebracht werden, und der Querschnitt ist 2000 *qcm*. Diese molekulare Leitfähigkeit μ' ist demnach 2000 mal so gross als die zugehörige spezifische l'; $\mu' = vl'$. Die spezifischen Leitfähigkeiten ändern sich natürlich mit der Konzentration, desgleichen die molekularen.

Um nochmals zusammenzufassen: μ, die in obiger Weise definierte molekulare Leitfähigkeit, ist $= vl$ oder $= 10000\, vl_1$, wenn l die einem Flüssigkeitswürfel von 1 *cm* Kantenlänge und l_1 die einem Flüssigkeitsprisma von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt zukommenden Leitfähigkeiten, die beiden spezifischen Leitfähigkeiten, bedeuten. Nennen wir m die Anzahl Grammmolekeln, die in einem Liter enthalten sind, so können wir schreiben:

$$\mu = \frac{l \cdot 10^3}{m} = \frac{l_1 \cdot 10^7}{m}.$$

Statt der molekularen Leitfähigkeit μ ist auch vielfach die äquivalente λ in Gebrauch: $\lambda = \frac{l \cdot 10^3}{n} = \frac{l_1 \cdot 10^7}{n}$, wenn n die Anzahl Äquivalente angiebt, die in einem Liter Lösung enthalten sind. Für einwertige Stoffe, mit denen wir uns zunächst beschäftigen werden, sind μ und λ natürlich identisch.

Allgemeine Gesetzmässigkeiten. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Kohlrausch wurde zuerst ein klarer Einblick in die Leitfähigkeitsverhältnisse der Elektrolyte ermöglicht; an seine Arbeiten schliessen sich dann später die von Arrhenius, Ostwald und zahlreichen anderen an. Aus ihnen ergiebt sich, dass die äquivalente Leitfähigkeit der verschiedenen Elektrolyte mit steigender Verdünnung ausnahmslos zunimmt, und ferner, dass bei grosser Verdünnung vieler Elektrolyte ein Maximum der äquivalenten Leitfähigkeit existiert. Ist dieses Maximum erreicht, so gilt das Gesetz von Kohlrausch[1]): Die äquivalente Leitfähigkeit eines (binären) Elektrolyten ist gleich der Summe zweier Einzelwerte, von denen der eine dem Anion, der andere dem Kation

[1]) Wied. Ann. 6, 1. 1879. 26, 213. 1885.

zukommt. Mit anderen Worten heisst das, die Leitfähigkeit ist eine »additive« Eigenschaft. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist einfach gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen. Man kann dies Gesetz auffinden, indem man nachstehendes Schema bildet[1]:

	K	Na	Li	NH_4	H	Ag
Cl	123	103	95	122	353	
NO_3	118	98			350	109
OH	222	201				
ClO_3	115					103
$C_2H_3O_2$	94	73				83

Die Differenzen zweier entsprechender Glieder in den vertikalen Reihen sowohl, als in den horizontalen, sind nahezu gleich. Es kann diese Beziehung nur eintreten, wenn die Werte sich als Summe zweier einzelner von einander unabhängiger Konstanten darstellen. Wir kennen eine ganze Reihe Eigenschaften von elektrolytisch leitenden, verdünnten Lösungen, die sich aus den den einzelnen Bestandteilen des Elektrolyten zukommenden Werten summatorisch zusammensetzen. Ostwald hat ihnen den Namen additive Eigenschaften gegeben. Farbe und optisches Brechungsvermögen gehören unter anderm dahin.

Auf Grundlage der Dissociationstheorie können wir uns über diese experimentellen Gesetzmässigkeiten leicht Rechenschaft geben. Die Leitung der Elektrizität durch eine Lösung besteht ja in der Bewegung der einzelnen Ionen. Habe ich in einem Stromkreis eine Lösung von x Ionen und gehen in ihr 100 Ionen in der Zeiteinheit durch den Querschnitt, so werden bei der Anzahl $2x$ unter sonst gleichbleibenden Umständen 200 Ionen durch den Querschnitt gehen, d. h. die Leitfähigkeit wird doppelt so gross sein. Es ist die Leitfähigkeit einer Lösung erstens abhängig von der Anzahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen, zweitens aber auch von der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen.

Denken wir uns ein Gefäss, dessen zwei gegenüberliegende 1 *cm* entfernte Seiten die Elektroden seien, unten ge-

[1] $t = 18^0$. Die Zahlen bedeuten die äquivalente Leitfähigkeit bei sehr grosser Verdünnung und sind einer Tabelle von Kohlrausch (Wied. Ann. 50, 406. 1893) entnommen, die die zur Zeit zuverlässigsten Werte enthält.

schlossen, oben offen und beliebig hoch, und bringen wir in dieses Gefäss ein Grammäquivalent eines Elektrolyten, so ist die Leitfähigkeit, die wir hierbei beim Hindurchleiten eines Stromes beobachten, die »äquivalente Leitfähigkeit«, das zur Lösung gebrauchte Wasser mag ein Volum haben, welches es wolle; denn stets befindet sich ja ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes zwischen den Elektroden. Wenn sich gleichzeitig zwei Grammäquivalente Ionen zwischen den Elektroden befinden, d. h. wenn der Elektrolyt vollkommen dissociiert ist, so ist der Wert der äquivalenten Leitfähigkeit stets derselbe, unabhängig von der Verdünnung, weil ja stets die gleiche Anzahl von Ionen zur Leitung zur Verfügung stehen und nur durch diese die Leitung bewirkt wird. Die Grösse der Elektrodenfläche spielt für die Leitfähigkeit der Lösung gar keine Rolle, vorausgesetzt natürlich, dass die Vergrösserung nicht die Zahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen vermehrt oder die Verkleinerung der Fläche sie vermindert, was in unserem Beispiel nicht der Fall ist. So können wir uns die Thatsache veranschaulichen, dass bei grosser Verdünnung viele Elektrolyte einen Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit erreichen, der bei weiterer Verdünnung konstant bleibt. Weiterhin ist leicht zu verstehen, dass bei konzentrierteren oder, allgemeiner gesagt, bei nicht ganz dissociierten Lösungen die äquivalente Leitfähigkeit kleiner ist; hier sind noch nicht alle Molekeln dissociiert, demgemäss weniger Ionen zur Leitung bereit. Mit steigender Verdünnung nimmt der Dissociationsgrad und demgemäss die äquivalente Leitfähigkeit zu, bis bei vollkommener Dissociation der soeben besprochene Grenzwert erreicht wird.

Gerade in diesem Fall können wir den Vorzug der neueren Anschauung vor der von Clausius deutlich erkennen. Nach letzterer soll die Leitfähigkeit von der Häufigkeit der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekeln abhängen. Man müsste darnach erwarten, dass je konzentrierter die Lösung, desto grösser die äquivalente Leitfähigkeit wird, weil die Molekeln dann augenscheinlich lebhafter auf einander einwirken können; hiermit in Widerspruch steht die Erfahrung.

Nehmen wir nun verdünnte äquivalente Lösungen von Neutralsalzen oder starken Säuren und Basen, so enthalten diese, da sie, wenigstens praktisch, völlig dissociiert sind, die

gleiche Anzahl von Ionen, es werden sich demnach ihre äquivalenten Leitfähigkeiten verhalten wie die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiderseitigen Ionen. Da die Ionen frei beweglich sind, so sind die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten konstante, von der Natur der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen unabhängige Grössen; und ich kann schreiben $\lambda = K(u + v)$, wenn K den Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Einheiten abhängig ist, u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Grammäquivalente positiver und negativer Ionen darstellen, und dies ist ein Ausdruck für das Kohlrausch'sche Gesetz.

Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeit ist uns somit durch den Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit gegeben. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit kennen wir schon aus den Hittorf'schen Untersuchungen (siehe S. 55), folglich können wir die Einzelwerte berechnen:

$$K(u + v) = \lambda$$
$$\frac{u}{v} = \frac{n}{1-n}$$
$$v \cdot K = (1-n)\lambda$$
$$u \cdot K = n\lambda.$$

Setzen wir den Proportionalitätsfaktor gleich 1, d. h. drücken wir die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten aus, so folgt
$$v = (1-n)\lambda; \quad u = n\lambda.$$

Ist einmal ein Einzelwert bestimmt, so können alle anderen sowohl aus den Überführungszahlen, als auch aus den Endleitfähigkeiten, insofern diese experimentell bestimmbar sind, abgeleitet werden. Andererseits bietet die Übereinstimmung dieser aus beiden Reihen abgeleiteten Werte die Gewähr, dass unsere Vorstellungen zweckentsprechend sind. Von Kohlrausch sind diese Rechnungen und Vergleiche angestellt worden und haben den Erwartungen entsprochen.

Aus einer Zusammenstellung Kohlrausch's der zur Zeit sichersten (Mittel-)Werte (Wied. Ann. 50, 385. 1893) entnehme ich folgende Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeit ($t = 18$):

$\overset{+}{K} = 60$, $\overset{+}{Na} = 40$, $\overset{+}{Li} = 33$, $\overset{+}{NH_4} = 60$, $\overset{+}{H} = 290$, $\overset{+}{Ag} = 52$;

$\overset{-}{Cl} = 62$, $\overset{-}{J} = 63$, $\overset{-}{NO_3} = 58$, $\overset{-}{ClO_3} = 52$, $\overset{-}{ClO_4} = 54$,

$\overset{-}{C_2H_3O_2} = 31$, $\overset{-}{OH} = 165$.

Die Leitfähigkeit bei grosser Verdünnung λ ist $= u + v$. Sind nicht alle Molekeln in Ionen gespalten, sondern nur etwa die Hälfte, so wird, da die Leitung proportional der Anzahl der Ionen geschieht, die Leitfähigkeit nur halb so gross sein, und wir können schreiben $\lambda' = \frac{\lambda}{2} = \frac{1}{2}(u + v)$. Allgemein wird demnach gelten $\lambda_v = x\,(u + v)$, wenn λ_v die »äquivalente Leitfähigkeit« bedeutet, die einem Elektrolyten zukommt, wenn ein Grammäquivalent im Volum v gelöst ist, und x den Anteil des Äquivalents vorstellt, der in Ionen gespalten ist, d. h. den Dissociationsgrad. Den Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit wollen wir mit λ_∞ bezeichnen und haben nun

$$\lambda_\infty = u + v;\ \ \lambda_v = x\,(u + v)$$

$$x = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}.$$

»Der Dissociationsgrad einer Lösung ist gleich dem Verhältnis der äquivalenten Leitfähigkeit dieser Lösung zu dem Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit.«

Wir haben schon früher gesehen (S. 47), dass Arrhenius diesen Schluss gezogen hat und dass der aus Leitfähigkeitsbestimmungen berechnete Dissociationsgrad mit dem, den die Gefrierpunktbestimmungen ergeben, befriedigend übereinstimmt.

Die Bestimmung des Dissociationsgrades verschiedener Stoffe hat sich zu einer wichtigen Aufgabe gestaltet. Durch die Untersuchungen von Ostwald war dargethan worden, dass die Reihenfolge, in der die Säuren auf die Katalyse von Methylacetat oder die Inversion von Rohrzucker u. s. w. beschleunigend einwirken, mit der übereinstimmt, in der sie die Konkurrenz um eine Basis bestehen; letzteres konnte aus thermochemischen und volumchemischen Messungen erschlossen werden. Man hatte somit ein Mass für die »Affinität« oder »Stärke« einer Säure (und auch Basis) gewonnen. Arrhenius prüfte weiterhin, ob vielleicht auch ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit stattfindet, und es hat sich in der That ergeben, dass der Dissociationsgrad mit der chemischen Reaktionsfähigkeit in enger Beziehung steht.

Nehme ich zwei Säurelösungen mit je einem Grammäquivalent in einem Liter, so wird, vorausgesetzt, dass ihr Dissociations-

grad verschieden ist, auch ihre »Stärke« verschieden sein. Verdünne ich nun beide Lösungen mehr und mehr, so ändert sich bei beiden der Dissociationsgrad, jedoch in verschiedenem Masse, und bei sehr grosser Verdünnung, wenn beide Säuren vollständig in Ionen gespalten sind, ist die Stärke beider gleich. Die relative Stärke der Säuren und Basen ändert sich darnach mit der Konzentration, was schon Ostwald vor Aufstellung der Dissociationstheorie gefunden hatte.

Bestimmung der Dissociationskonstanten vermittelst Leitfähigkeitsversuchen; Methode von Kohlrausch. Auf Grundlage der Dissociationstheorie unter Heranziehung des van't Hoff'schen Gesetzes, dass sich die gelösten Stoffe wie die Gase verhalten, kann man, wie Ostwald[1]) zuerst gezeigt hat, für binäre Elektrolyte eine von der Verdünnung unabhängige Dissociationskonstante oder, wie er sie genannt, »Affinitätskonstante« berechnen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für ein Gas, das sich in zwei Komponenten spaltet, bei konstanter Temperatur die Gleichung: Das Produkt der aktiven Massen der beiden Komponenten dividiert durch die aktive Masse des nicht dissociierten Bestandteiles ist gleich einer Konstanten. Unter aktiver Masse irgend eines selbständigen Teilchens versteht man seine in der Volumeinheit enthaltene Menge Grammmolekeln, aktive Masse ist also gleichbedeutend mit molekularer Konzentration. Haben wir z. B. Salmiakdampf, so spaltet sich dieser bei höherer Temperatur teilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff. Halten wir die Temperatur konstant, so können wir schreiben $\frac{p_1^2}{p} = K'$, wo p_1 den Partialdruck des Ammoniaks, bezw. des Chlorwasserstoffs, die gleich sind, da diese beiden Stoffe in gleichen molekularen Mengen vorhanden sind, und p den des Salmiaks bedeuten; diese Werte sind ja den aktiven Massen proportional und können statt ihrer eintreten. Der Wert für die Konstante bleibt unverändert, wir mögen das Gas verdichten und damit die Werte für die einzelnen Partialdrucke erhöhen, oder es verdünnen und damit die Werte erniedrigen. Ebenso tritt keine Änderung ein, wenn etwa ein Überschuss von einem der Bestandteile

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 270. 1888.

hinzugefügt wird. Bringen wir Ammoniak hinzu, so wird der Partialdruck dieser Komponente erhöht; würde sonst nichts geändert werden, so würde die Konstante sich erhöhen. Da letzteres nicht geschieht, muss der Zähler entweder kleiner oder der Nenner grösser werden, oder beides zugleich eintreten; der letzte Fall findet statt, ein Teil des Ammoniaks und der Salzsäure treten zu Salmiak zusammen, und dieser Vorgang dauert so lange, bis wieder das Produkt der beiden Partialdrucke von Ammoniak und Salzsäure, dividiert durch den Partialdruck des Salmiaks, das gleiche Verhältnis wie vorhin zeigt: $\frac{p'_{NH_3} \cdot p''_{HCl}}{p'''_{NH_4Cl}} = K'$; p' und p'' haben jetzt natürlich verschiedene Werte.

Da sich nach der van't Hoff'schen Theorie in verdünnten Lösungen die gelösten Stoffe wie die Gase verhalten, so ist anzunehmen, dass die eben dargelegten Verhältnisse auch für einen binären, d. h. sich in zwei Ionen spaltenden Elektrolyten Gültigkeit haben werden. Essigsäure z. B. besteht in wässeriger Lösung aus dem nicht dissociierten Bestandtheil CH_3COOH und den beiden Ionen $\overset{+}{H}$, $CH_3\overset{-}{COO}$, wir werden darnach zu erwarten haben, dass auch die Gleichung $\frac{c_1^2}{c} = K$, worin c_1 die aktive Masse der Ionen und c die des nicht dissociierten Anteiles sind, unabhängig von der Verdünnung gültig bleibt; die Gegenwart anderer Stoffe beeinflusst diese Beziehung nicht. Die Dissociationskonstante ist für jede Verbindung charakteristisch und ihre Bestimmung daher von grosser Wichtigkeit.

Um diese Beziehung für Elektrolyte zu prüfen, muss man natürlich eine Methode für die genaue Ermittelung der Konzentrationen von c und c_1 haben. Dafür eignet sich die Bestimmung der Leitfähigkeiten in hohem Grade, und gerade dadurch haben die Leitfähigkeitsmessungen einen grossen Wert erlangt.

In dem Volum V in Litern soll eine Grammmolekel eines binären Elektrolyten gelöst sein. Nennen wir den Dissociationsgrad des Elektrolyten x, so giebt mir x an, welcher Teil der Grammmolekel in Ionen gespalten ist. $\frac{x}{V}$ giebt demnach den in einem Liter enthaltenen Bruchteil eines Grammions

d. h. die aktive Masse jedes der beiden Ionen, $\frac{1-x}{V}$ die aktive Masse des nicht dissociierten Anteiles. Wir bekommen so:

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = K.$$

Zur Bestimmung der Dissociationskonstanten einer gegebenen Lösung ist, wie ersichtlich, nur die Kenntnis des Dissociationsgrades nötig. Nun wissen wir aber, dass der Dissociationsgrad x dem Verhältnis der jeweiligen molekularen (äquivalenten) Leitfähigkeit zur Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung, der »Endleitfähigkeit«, gleich ist: $x = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. Setzen wir diese Werte für x ein, so erhalten wir:

$$\frac{(\lambda_v)^2}{(\lambda_\infty)^2\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)V} = \frac{(\lambda_v)^2}{\lambda_\infty\,(\lambda_\infty-\lambda_v)\,V} = K.$$

Die Kenntnis der molekularen (äquivalenten) und der Endleitfähigkeit genügt zur Berechnung der Dissociationskonstanten. Ehe wir jedoch weiter zur Prüfung der Formel übergehen, erscheint es zweckmässig, erst die Methode kennen zu lernen, nach der man die Leitfähigkeit von Flüssigkeiten bestimmt.

Die praktische Bestimmung der Leitfähigkeiten bei Leitern erster Klasse wird durch Anwendung des Ohm'schen Gesetzes $W = \frac{\pi}{i}$ äusserst einfach. Nicht so günstig liegen die Verhältnisse bei den Elektrolyten; π, in diesem Falle der Potentialabfall, der während der Leitung durch die Flüssigkeit erfolgt, ist in den meisten Fällen kaum genau bestimmbar, weil an den Elektroden in Folge der dort eintretenden »Zersetzungen« Potentialsprünge von veränderlicher Grösse auftreten. Eine ganze Reihe mehr oder minder guter Methoden sind zur Überwindung dieser Schwierigkeiten angegeben worden; wir übergehen sie und wenden uns zu der, die neuerdings nahezu ausschliesslich zur Leitfähigkeitsbestimmung von Elektrolyten dient. Es ist dies die Methode von Kohlrausch.

Die Methode beruht auf der Anwendung von Wechselströmen; dadurch wird der Einfluss der an den Elektroden auftretenden Potentialsprünge, der »Polarisation«, unschädlich gemacht, denn die Polarisation, die dem einen Stromstoss ent-

gegenwirkt, addiert sich stets zu dem in der entgegengesetzten Richtung erfolgenden. Es ist so, als ob wir mit einer konstanten elektromotorischen Kraft zu thun hätten, und wir können nun den Widerstand in gleicher Weise wie bei Leitern erster Klasse bestimmen.

Die Anordnung, deren man sich bedient, ist die der Wheatstone'schen Brücke (siehe Fig. 16).[1] 5 ist ein galvanisches Element, 6 das Induktorium zur Erzeugung von Wechselströmen, 7 ein Telephon. Ein Galvanometer ist natürlich nicht anwendbar. a, b, c, d sind die vier Zweige der Brücke. Tritt das Element 5 in Thätigkeit, so ertönt das Telephon, und nur in dem Fall, dass die Widerstände der vier Zweige im Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ stehen, tritt ein meistens scharf erkennbares Tonminimum ein. In c befindet sich ein Widerstandskasten mit Ohm- oder Siemenseinheiten, in d der zu untersuchende Elektrolyt in einem Thermostaten. Die beiden Zweige a b stellt man zweckmässig durch einen auf einen Meterstab aufgezogenen gleichförmigen Platindraht her. Auf ihm geht ein Schleifkontakt, der so lange verschoben wird, bis, bei bestimmtem eingeschalteten Widerstand, das Tonminimum da ist. Die Strecke vom Schleifkontakt bis zu dem einen Ende ist dann a, die bis zum anderen b, direkt ablesbar in Zehntelmillimetern. Auf den absoluten Widerstand des Drahtes kommt es bei der Rechnung nicht an, da es sich nur um Verhältniszahlen handelt. Die metallischen Verbindungen vom Widerstandskasten zu den Elektroden u. s. w. müssen einen zu vernachlässigenden Widerstand haben. Der gesuchte Widerstand des Elektrolyten ist dann

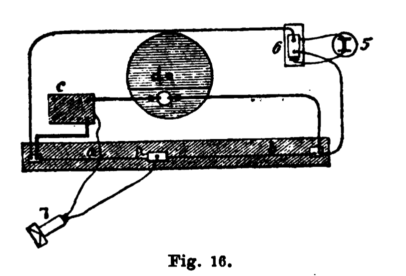


Fig. 16.

$$d = \frac{c\,b}{a}$$

und seine Leitfähigkeit

$$\frac{1}{d} = L = \frac{a}{c\,b}.$$

[1]) Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 2, 561. 1888.

Als Gefäss zur Bestimmung der Leitfähigkeit kann man sich in den häufigsten Fällen des nachstehenden (Fig. 17 l. c.) bedienen. Die Elektroden können je nach Bedarf von einander entfernt oder einander genähert werden, auch kann ihr Querschnitt geändert werden. Sie werden zweckmässig platiniert.

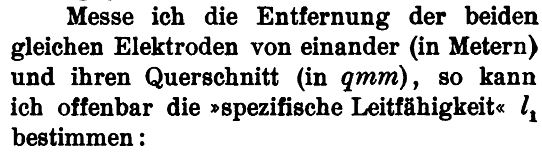


Fig. 17.

Messe ich die Entfernung der beiden gleichen Elektroden von einander (in Metern) und ihren Querschnitt (in *qmm*), so kann ich offenbar die »spezifische Leitfähigkeit« l_1 bestimmen:

$$\frac{1}{d} = L = \frac{a}{c\,b} = l_1 \frac{qmm}{\text{Meter}},$$

und somit auch nach S. 65 die molekulare bezw. äquivalente Leitfähigkeit:

$$\lambda = \frac{l_1 \cdot 10^7}{n}$$

Je nachdem man zur Messung Ohm- oder Quecksilbereinheiten anwendet, bekommt man die Leitfähigkeit in reziproken Ohm oder Siemens. Um sich die unbequeme Messung des zwischen den Elektroden befindlichen Raumes zu ersparen, kann man so verfahren, dass man Quecksilber zwischen die Elektroden bringt und den Widerstand dieser Quecksilbermasse bei 0 ^{0} bestimmt, und zwar in beliebigen Einheiten. Misst man dann in denselben Einheiten den Widerstand des Elektrolyten bei bestimmter Temperatur, so verhalten sich diese beiden Widerstände offenbar zu einander, wie der spezifische Widerstand des Quecksilbers zu dem des Elektrolyten. Nun ist der spezifische Widerstand des Quecksilbers (bezogen auf 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt) gleich einer Siemenseinheit, und so giebt mir das Verhältnis der gefundenen Widerstände den spezifischen Widerstand des Elektrolyten direkt in Siemenseinheiten an. Den Widerstand des Quecksilbers bei 0 ^{0}, welches ein Gefäss zwischen den Elektroden ausfüllt, nennt man die Widerstandskapazität des Gefässes, wobei man, wie gesagt, beliebige Einheiten nehmen kann, da es sich nur um Verhältniszahlen handelt. Die einmal gewählten Einheiten muss man natürlich bei den Messungen mit Elektrolyten festhalten. Die »Widerstandskapazität« stellt also die Zahl dar, durch die

ich den in einem Gefäss gemessenen Widerstand dividieren muss, um den spezifischen Widerstand, oder mit der ich die entsprechende Leitfähigkeit multiplizieren muss, um die spezifische Leitfähigkeit zu erhalten.

In der Praxis ist nun auch dieses Verfahren nicht immer anwendbar, da der Widerstand der zwischen die Elektroden gebrachten Quecksilbermasse gerade bei den gebräuchlichsten Anordnungen der Elektroden zu klein ist, um genau gemessen werden zu können. Man bedient sich dann zur Ermittelung der Widerstandskapazität einer Lösung eines Elektrolyten, die grösseren Widerstand besitzt und deren spezifischer Widerstand in einem anderen Gefäss oder auf andere Weise ein für allemal genau in Siemenseinheiten ermittelt worden ist. Meistens kommt man mit $^1/_{50}$ normaler Chlorkaliumlösung durch. Das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit zu der im vorliegenden Gefäss gemessenen ergiebt die »Widerstandskapazität«.

Die Rechnung lässt sich vielleicht in etwas bequemerer Form, und so macht man es gewöhnlich, folgendermassen ausführen.

Ist c der Vergleichswiderstand und sind a und b die beiden Drahtlängen, bei denen das Telephon schweigt, so ist die Leitfähigkeit des Elektrolyten

$$L = \frac{a}{bc}.$$

Wüsste ich die Widerstandskapazität $\varkappa$ des Gefässes, so wäre die spezifische Leitfähigkeit l_1 des Elektrolyten

$$l_1 = \varkappa \frac{a}{bc} \text{ reziproker Siemenseinheiten,}$$

wie aus den vorstehenden Erläuterungen folgt. Die äquivalente λ also gleich

$$\lambda = \varkappa \frac{a}{b \cdot c \cdot n} 10^7.$$

Statt $\frac{1}{n}$, wo n die in einem Liter enthaltene Anzahl Grammäquivalente bedeutet, kann man schreiben: V, wo V die Anzahl Liter bedeutet, in der eine Grammmolekel gelöst ist, und statt $\varkappa \cdot 10^7$ wollen wir setzen ξ, dann ist

$$\lambda = \xi \frac{a \cdot V}{b \cdot c} \text{ reziproker Siemenseinheiten.}$$

Nimmt man nun die bekannte äquivalente Leitfähigkeit in reziproken Siemenseinheiten einer $^1/_{50}$ normalen Chlorkaliumlösung und bestimmt für diese Lösung experimentell den Wert $\frac{a}{b \cdot c}$, so kennt man, da $V = 50$ ist, alle Grössen ausser ξ. ξ ist demnach berechenbar. Dieses ξ ist, wie ich nochmals hervorheben will, gleich der Widerstandskapazität $\varkappa$ des Gefässes $\times\ 10^7$.

Ist ξ bestimmt, so kann unter Anwendung obiger Formel natürlich leicht für jede bekannte Verdünnung eines Elektrolyten ihre äquivalente Leitfähigkeit ermittelt werden.

Die spezifische Leitfähigkeit einer $^1/_{50}$ normalen Chlorkaliumlösung (bezogen auf 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt) ist in reziproken Siemenseinheiten $l_1 = 2{,}244 \cdot 10^{-7}$ bei 18^0 und $= 2{,}594 \cdot 10^{-7}$ bei 25^0. Die entsprechenden äquivalenten Leitfähigkeiten sind:

$$\lambda \begin{cases} = 2{,}244 \cdot 10^{-7} \cdot 50 \cdot 10^7 = 112{,}2 \text{ bei } 18^0, \\ = 2{,}594 \cdot 10^{-7} \cdot 50 \cdot 10^7 = 129{,}7 \text{ bei } 25^0. \end{cases}$$

Die andere spezifische Leitfähigkeit l ist $= 2{,}244 \cdot 10^{-8}$ bez. $2{,}594 \cdot 10^{-8}$, woraus sich natürlich für λ die gleichen Werte wie vorhin berechnen:

$$\lambda \begin{cases} = 2{,}244 \cdot 10^{-8} \cdot 50 \cdot 10^8 = 112{,}2 \text{ bei } 18^0, \\ = 2{,}594 \cdot 10^{-8} \cdot 50 \cdot 10^8 = 129{,}7 \text{ bei } 25^0. \end{cases}$$

Wie man sieht, ist die äquivalente Leitfähigkeit erheblich gross: Das Grammäquivalent Chlorkalium in obiger Lösung setzt dem elektrischen Strom zwischen zwei 1 *cm* entfernten Elektroden nur den Widerstand von $\frac{1}{112{,}2}$ bezw. $\frac{1}{129{,}7}$ Siemenseinheit entgegen. Die äquivalenten Endleitfähigkeiten λ_∞ sämtlicher binärer Elektrolyten sind von der gleichen Grössenordnung und schwanken etwa zwischen 50 und 500. Dagegen können die äquivalenten Leitfähigkeiten λ bei irgend einem Volum sehr kleine Werte annehmen.

Zur Berechnung der Dissociationskonstanten

$$K = \frac{(\lambda_v)^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)V}$$

bedürfen wir ausser der Kenntnis des Wertes von λ_v noch die des Wertes von λ_∞. Wie man λ_v bestimmt, wissen wir jetzt,

λ_∞ kann man in einigen Fällen auf die Weise ermitteln, dass man zu immer verdünnteren Lösungen übergeht; ändert sich dann λ_v schliesslich nicht mehr, so können wir es gleich λ_∞ setzen. Dies ist jedoch nur bei stark dissociierten Elektrolyten angängig, bei schwach dissociierten ist die experimentelle Bestimmung von λ_∞ unmöglich, der Grad der vollständigen Dissociation wird erst in einer solchen Verdünnung erreicht, wo keine Leitfähigkeitsbestimmung praktisch mehr ausführbar ist. Für fast sämtliche organische Säuren und Basen würden wir auf diese Art λ_x nicht erhalten können, und gerade für diese Stoffe ist die Berechnung der Konstanten von Wichtigkeit.

Glücklicherweise zeigt es sich nun, dass die Alkalisalze der Säuren, sowie die halogenwasserstoffsauren Salze der starken und schwachen Basen sämtlich stark dissociiert sind, so dass für sie λ_∞ bestimmt werden kann. λ_∞ stellt sich aber dar als die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Metall- bezw. der Halogenionen sind uns bekannt, demnach erfahren wir die Wanderungsgeschwindigkeiten des Säure- bezw. des Basisions. Damit bekommen wir jedoch auch sofort λ_∞ für die Säure bezw. die Basis. Denn dies λ_∞ ist ja gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffions plus des Säureions, bezw. des Hydroxylions plus des Basisions; die des Wasserstoffs und des Hydroxylions sind uns von früher her bekannt, die des Säure- und Basisions haben wir soeben ermittelt.

Bei der Untersuchung einer grossen Anzahl schwach dissociierter Säuren und Basen bei sehr verschiedener Verdünnung hat sich in der That eine von der Verdünnung unabhängige Konstante ergeben. Auf die spezielle Bedeutung der Konstanten näher einzugehen, ist hier nicht der Platz, das gehört in das Kapitel der chemischen Statik. Erwähnt mag hier nur werden, dass die Reihenfolge der Konstanten die Reihenfolge der Dissociation angiebt, die Lösungen von gleichem Äquivalentgehalt zeigen; Proportionalität waltet jedoch nicht ob, was schon daraus ersichtlich wird, dass bei immer weiter fortschreitender Verdünnung die Dissociationsgrade schliesslich einander immer näher kommen. Dagegen wollen wir einige aus dem Vorhandensein der Konstanten sich ergebende Folgerungen ziehen, die schon vor Aufstellung der Dissociationstheorie von Ostwald (l. c.) empirisch festgestellt waren.

1. Bei stetigem Wachsen von V muss in dem Ausdruck

$$\frac{(\lambda_v)^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)} = V \cdot K$$

die linke Seite ebenfalls unendlich werden. Da λ_v und λ_∞ stets einen endlichen Wert behalten, so kann das nur geschehen, indem $\lambda_\infty = \lambda_v$ wird, d. h. die äquivalente Leitfähigkeit erreicht schliesslich den Wert λ_∞.

2. Bei wenig dissociierten und daher schlecht leitenden binären Elektrolyten, bei denen λ_v gegen λ_∞ sehr klein ist, wird die Grösse des Ausdruckes $\lambda_\infty - \lambda_v$ bei fortschreitender Verdünnung nur in sehr geringem Masse geändert, so dass sie als konstant betrachtet werden kann. Es ergiebt sich dann

$$\frac{(\lambda_v)^2}{V} = \text{konstant},$$

d. h. die äquivalente Leitfähigkeit wächst mit steigender Verdünnung so, dass ihr Quadrat proportional dem Volum, oder sie selbst proportional der Quadratwurzel aus dem Volum zunimmt.

3. Geben wir der Dissociationsformel die ursprüngliche Gestalt

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = K,$$

so ist für gering dissociierte Stoffe $1-x$ von eins wenig verschieden und daher

$$\frac{x^2}{V} = K.$$

4. Für zwei (oder mehrere) schwache Elektrolyte gilt nach dem eben Dargelegten bei gleichem V die Beziehung:

$$\frac{(\lambda_v')^2}{(\lambda_v'')^2} = \text{konstant, und}$$

$$\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{K'}{K''},$$

wo λ_v', x_1, K', bezw. λ_v'', x_2, K'' die molekulare Leitfähigkeit, den Dissociationsgrad und die Dissociationskonstante bedeuten. λ_v ist $= x \cdot \lambda_\infty$; daraus folgt, dass, falls die Endleitfähigkeiten zweier Elektrolyte gleich sind, und praktisch trifft dies z. B. für viele Säuren zu, weil die Wanderungsgeschwindig-

keit des allen gemeinsamen Wasserstoffions einen sehr hohen Wert hat,

$$\frac{(\lambda_v')^2}{(\lambda_v'')^2} = \frac{K'}{K''} \text{ wird.}$$

Die Quadrate der äquivalenten Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte stehen bei gleicher Verdünnung im Verhältnis der Dissociationskonstanten.

5. Für sehr starke Elektrolyte wird in der Formel

$$\frac{(\lambda_v)^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)\,V} = K$$

λ_0 bei wechselnder Verdünnung angenähert als konstant zu betrachten sein, λ_∞ ist eo ipso konstant, demnach

$$\frac{1}{(\lambda_\infty - \lambda_v)\,V} = \text{konstant.}$$

Die Differenz der Endleitfähigkeit und der äquivalenten Leitfähigkeit multipliziert mit dem jeweiligen Volum giebt einen konstanten Wert.

6. Die Gleichung

$$\frac{x^2}{(1-x)\,V} = K$$

ergiebt für starke Elektrolyte, da x^2 angenähert gleich eins gesetzt werden kann:

$$\frac{1}{(1-x)\,V} = K.$$

Der nicht dissociierte Anteil multipliziert mit dem jeweiligen Volum ist gleich dem reziproken Wert der Dissociationskonstanten. Man ersieht daraus, dass, wenn der nicht dissociierte Anteil bei $V = 500$ 1% ausmacht, er bei $V = 1000$ auf $^1/_2$% zurückgeht.

7. Vergleicht man wiederum zwei (oder mehrere) starke Elektrolyte bei gleicher Verdünnung, so ist

$$\frac{\lambda_\infty' - \lambda_v'}{\lambda_\infty'' - \lambda_v''} = \text{konstant, und}$$

$$\frac{(1-x')}{(1-x'')} = \frac{K''}{K'};$$

letzteres lautet in Worten: Die nicht dissociierten Anteile verschiedener Elektrolyte stehen bei

gleichen Verdünnungen im umgekehrten Verhältnisse der Dissociationskonstanten. Sind die verschiedenen Endleitfähigkeiten nahezu gleich, so gilt angenähert:

$$\frac{\lambda_\infty' - \lambda_v'}{\lambda_\infty'' - \lambda_v''} = \frac{K''}{K'}.$$

Die Differenzen zwischen den Endleitfähigkeiten und den äquivalenten Leitfähigkeiten stehen bei gleichen Verdünnungen im umgekehrten Verhältnis der Dissociationskonstanten.

8. Endlich lässt sich für sämtliche Elektrolyte noch folgende Gesetzmässigkeit ableiten. Haben zwei Elektrolyte gleichen Dissociationsgrad, so wird in dem Ausdruck $\frac{x^2}{1-x} = V \cdot \varkappa$ die linke Seite bei beiden gleich, es müssen demnach auch die rechten Seiten gleich werden $V' \cdot \varkappa' = V'' \cdot \varkappa''$ oder $\frac{V'}{V''} = \frac{\varkappa''}{\varkappa'}$. Die Verdünnungen, bei denen verschiedene Elektrolyte gleichen Dissociationsgrad (und auch häufig angenähert gleiche äquivalente Leitfähigkeit) besitzen, stehen in einem konstanten Verhältnis und zwar im umgekehrten der Dissociationskonstanten.

Von den vorstehenden Vereinfachungen kann man häufig vorteilhaft Gebrauch machen.

Beziehungen zwischen Dissociationskonstanten und chemischer Konstitution. Zwischen der Grösse der Konstanten und der chemischen Konstitution der Stoffe haben sich besondere Beziehungen bei den Säuren ergeben, die ich an einigen Beispielen erläutern will. Die Konstanten der Essigsäure und der drei Chloressigsäuren sind bei 25°:

Essigsäure	0,00180
Monochloressigsäure	0,155
Dichloressigsäure	5,14
Trichloressigsäure	121.

Bei dem Ersatz von Wasserstoff durch Chlor findet stets eine Erhöhung der Konstanten statt, und zwar vergrössert der Eintritt des ersten Chloratoms die Konstante um das 86fache, der des zweiten um das 33,2fache und der des dritten um das 23,5fache. Daraus ist zu schliessen, dass die Wirkung beim Eintritt von Chlor z. B. in die Essigsäure und in die

Monochloressigsäure nicht gleich ist, was ja auch begreiflich erscheint, da im zweiten Fall bereits ein Chloratom in der Verbindung vorhanden ist. Eine Steigerung der Konstanten ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Dissociationsgrades, also des »Säurecharakters«, dem Eintritt des Chlors müssen demnach Einflüsse in dieser Richtung zugeschrieben werden. Ähnlich wie Chlor wirken andere sogenannte negative Radikale wie Brom, Cyan, Rhodan, Hydroxyl u. s. w.

Bei den Stoffen, die α- und β-Verbindungen geben, zeigen diese verschiedene Konstanten, woraus die konstitutive Eigenschaft der Dissociationskonstanten besonders ersichtlich wird. Gleiches gilt für die isomeren Benzolderivate:

Benzoësäure C_6H_5COOH	0,0060
o-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)COOH$	0,102
m-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)COOH$	0,0087
p-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)COOH$	0,00286.

An diesem Beispiel soll auch ausgeführt werden, wie man die Kenntnis der Konstanten zu chemischen Konstitutionsbestimmungen verwerten kann. Durch Eintritt des Hydroxyls in die Orthostellung zum Carboxyl ist der Wert der Konstanten der Benzoësäure um den 17fachen Betrag gesteigert worden, durch Eintritt des Hydroxyls in die Metastellung ist die Konstante nur unwesentlich erhöht und durch Eintritt in die Parastellung ist sogar eine Schwächung herbeigeführt worden. Gehen wir nun von der Ortho-Oxybenzoësäure als Stammsubstanz aus und führen in sie Hydroxyle in verschiedene Stellungen ein, so können wir annehmen, dass wir hier zwar nicht dieselben, aber doch ähnliche Verhältnisse antreffen werden wie bei der Benzoësäure. Und dies ist auch, wie folgende Tabelle lehrt, der Fall.

Ortho-Oxybenzoësäure (Salicylsäure)		0,102
Oxysalicylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$	(2,3)	0,114
Oxysalicylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$	(2,5)	0,108
α-Resorcylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$	(2,4)	0,052
β-Resorcylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$	(2,6)	5,0.

In der Säure 2,3 ebenso wie in der 2,5 ist das neue Hydroxyl in der Metastellung zum Carboxyl befindlich, demgemäss ist hier eine nur geringe Erhöhung der Konstanten zu erwarten, was mit dem Befund übereinstimmt. Bei der

Säure 2,4 ist das Hydroxyl in die Parastellung getreten, womit die geringer gewordene Konstante übereinstimmt. In der Säure 2,6 endlich hat auch das zweite Hydroxyl die Orthostellung zum Carboxyl, demgemäss hat hier eine sehr starke Vergrösserung der Konstanten, etwa auf das 50fache, stattgefunden.

Wanderungsgeschwindigkeiten einzelner Ionen. Ausser zur Bestimmung der Dissociationskonstanten für eine grosse Anzahl von hauptsächlich organischen Säuren hat, in der letzten Zeit namentlich, die Leitfähigkeitsmessung dazu gedient, die Wanderungsgeschwindigkeit organischer Anionen und Kationen zu bestimmen. Es ist schon erwähnt worden, dass die Alkalisalze der Säuren und die Chloride oder auch die Nitrate der Basen so stark dissociiert sind, dass λ_∞ experimentell bei ihnen zu erreichen ist. Durch Abzug der bekannten Wanderungsgeschwindigkeit des Metallions bez. des Halogen- oder des $\bar{NO}_3$-Ions kann der gewünschte Wert für das jeweilige andere Ion leicht erhalten werden. (Siehe auch Seite 77.) Bei dem stöchiometrischen Vergleich der für die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen gefundenen Zahlen haben sich nun bestimmte Gesetzmässigkeiten ergeben, von denen wenigstens eine Anzahl hier erwähnt sei. Ich entnehme sie einer zusammenfassenden Arbeit von Bredig.[1])

Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Dabei gilt die Regel, dass namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden sind; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern gleich schnell. Zur Veranschaulichung mögen folgende Daten (bei 25°) dienen:

Fl	50,8	Li	39,8
Cl	70,2	Na	49,2
Br	73,0	K	70,6
J	72,0	Cs	73,6.

Für zusammengesetzte Ionen ergab sich folgendes:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 191. 1894.

Isomere Ionen wandern gleich schnell z. B.

Buttersäureion	30,7	Propylammoniumion	40,1
Isobuttersäureion	30,9	Isopropylammoniumion	40,0
Zimmtsäureion	27,3	Chinolinmethyliumion	36,5
Atropasäureion	27,1	Isochinolinmethyliumion	36,6.

Die gleiche Änderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit a in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor, deren Betrag da aber nicht mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit a konstant bleibt, sondern kleiner wird. Daher strebt die Wanderungsgeschwindigkeit sehr komplizierter Ionen mit zunehmender Atomzahl einem gemeinsamen Grenzwerte zu, der für einwertige Anionen und Kationen ungefähr bei 17 bis 20 reziproken Siemenseinheiten liegt, z. B.:

	a	da für
Ammoniumion NH_4	70,4	$+ CH_2$
Dimethylammoniumion C_2H_8N	50,1	$- 2 \cdot 10,2$
Diäthylammoniumion $C_4H_{12}N$	36,1	$- 2 \cdot 7,0$
Dipropylammoniumion $C_6H_{16}N$	30,4	$- 2 \cdot 2,9$
Dibutylammoniumion $C_8H_{20}N$	26,9	$- 2 \cdot 1,8$
Diisoamylammoniumion $C_{10}H_{24}N$	24,2	$- 2 \cdot 1,4$.

In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Wertigkeit verlangsamt:

Die Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom,

der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod u. s. w.

Im allgemeinen wandern zusammengesetztere Ionen langsamer als einfachere. Daher wandert auch das polymere Ion langsamer als das einfache.

Das additive Schema verdecken oft recht erhebliche konstitutive Einflüsse, denn:

Metamere Ionen wandern sehr oft nicht gleich schnell in Folge konstitutiver Verschiedenheiten, und zwar wächst im allgemeinen die Wanderungsgeschwindigkeit bei den organischen Kationen trotz gleicher Zusammensetzung mit steigender Symmetrie, z. B. steigt die Wanderungsgeschwindigkeit bei metameren Kationen, wenn man von primären zu sekundären und weiterhin zu tertiären und quartären übergeht:

Primäre Base: Xylidinion $C_8H_{12}N$		30,0
Sekundäre Base: Äthylanilinion $C_8H_{12}N$		30,5
Tertiäre Basen: Dimethylanilinion	$C_8H_{12}N$	33,8
Kollidinion		34,8
Quartäre Basen: Pikolinäthyliumion	$C_8H_{12}N$	35,1
Lutidinmethyliumion		35,2.

Daher wird die Additivität häufig und besonders bei Kationen gestört durch die entgegengesetzten Einflüsse einer solchen Konstitutionsverschiedenheit, ja es kann sogar der Sinn einer additiven Änderung durch Überkompensation direkt umgekehrt werden, z. B.:

Triäthylammoniumion NC_6H_{16} 32,6
Methyltriäthylammoniumion NC_7H_{18} 34,4.

Trotz des Zuwachses um CH_2 tritt keine Verlangsamung, sondern sogar eine Beschleunigung ein.

Einzelne empirische Regeln. Die Dissociationsformel $\frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)V} = K$ ist natürlich nur für binäre Elektrolyte gültig. Aus der Thatsache, dass sich auch die zwei- und mehrbasischen Säuren, sobald sie noch nicht zu 50 % dissociiert sind, ihr fügen, folgt, dass diese zuerst nur ein Wasserstoffion abspalten, während die übrigen Wasserstoffatome am einwertigen negativen Ion sitzen. Erst später erfolgt dann weitere Wasserstoffionbildung, indem zugleich das negative Radikal seine Wertigkeit erhöht. Versuche, für ternäre Elektrolyte eine Dissociationskonstante zu bestimmen, sind noch nicht gemacht worden; auch würden diese voraussichtlich, wie das folgende lehrt, nicht grossen Erfolg haben.

Für starke binäre Elektrolyte, für die Neutralsalze, die Mineralsäuren und die anorganischen Basen, hat sich nämlich die Dissociationsformel als nicht gültig erwiesen. Der Grund hierfür ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt worden. Aus einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Noyes und Abbot[1]) ergiebt sich, dass speziell für die Neutralsalze das Massenwirkungsgesetz versagt. Daher sind auch die früher aus der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 125. 1895.

Dissociationsformel für starke Elektrolyte abgeleiteten Beziehungen nur als zur ersten Orientierung geeignet zu betrachten.

Hingegen ist für die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit der Neutralsalze mit der Verdünnung von Ostwald eine empirische Regel aufgefunden worden, mit deren Hülfe man die Basicität einer Säure, und sodann auch den Grenzwert λ_∞ berechnen kann, was für solche Salze, die etwa bei zu grosser Verdünnung eine Zersetzung erleiden, wünschenswert ist.[1] Es hat sich gezeigt, dass die äquivalente Leitfähigkeit der Natriumsalze aller einbasischen Säuren von $V = 32$ bis $V = 1024$ um rund 10 Einheiten, die der zweibasischen um rund 20, die der dreibasischen um rund 30 u. s. w. zunimmt. Bezeichnet man diese Zunahme mit $\triangle$ und mit n die Wertigkeit der Säure, so ist $n = \frac{\triangle}{10}$. Folgende Werte für $\triangle$ wurden gefunden:

	$\triangle$
Nikotinsaures Natrium	$10,4 = 1 \cdot 10,4$
Chinolinsaures Natrium	$19,8 = 2 \cdot 9,9$
Pyridintricarbonsaures Natrium	$31,0 = 3 \cdot 10,3$
Pyridintetracarbonsaures Natrium	$40,4 = 4 \cdot 10,1$
Pyridinpentacarbonsaures Natrium	$50,1 = 5 \cdot 10,0.$

Ferner hat sich in weitem Umfange für die stark dissociierten Neutralsalze folgende Beziehung als gültig erwiesen, wenn λ_v nicht mehr weit von λ_∞ entfernt ist:

$$\lambda_\infty - \lambda_v = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v$$
$$\lambda_\infty = n_1 \cdot n_2 \cdot C_v + \lambda_v.$$

n_1 und n_2 bedeuten die Wertigkeit des Anions bezw. des Kations, C eine allen Elektrolyten gemeinsame und von der Verdünnung abhängige Konstante. Habe ich C ein für alle Mal an einem Elektrolyten, dessen λ_∞ bekannt ist, für verschiedene Verdünnungen bestimmt, so kann ich für andere Elektrolyte aus der Kenntnis von n_1 und n_2 sowie der äquivalenten Leitfähigkeit bei einer Verdünnung, für die das C bekannt ist, leicht λ_∞ berechnen. Setzt man $n_1 \cdot n_2 \cdot C_v = d_v$, so ist

$$\lambda_\infty = d_v + \lambda_v.$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1, 109 und 529. 1887. 2, 901. 1888.

Folgende von Bredig (l. c.) stammende Tabelle umfasst die Werte von d_v für die in Betracht kommenden Wertigkeitsprodukte und Verdünnungen bei 25°.

Wertigkeit $n_1 \cdot n_2$	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
1	11	8	6	4	3
2	21	16	12	8	6
3	30	23	17	12	8
4	42	31	23	16	10
5	53	39	29	21	13
6	(60)	48	36	25	16

An dieser Stelle sei schliesslich erwähnt, dass man für Elektrolyte mit zusammengesetzteren Anionen oder auch Kationen zur Berechnung von λ_∞ auch von der früher angedeuteten Thatsache Gebrauch machen kann, dass ihre Wanderungsgeschwindigkeit hauptsächlich nur noch von der Anzahl der im Komplex enthaltenen Atome abhängt. Weiss man z. B. von einer Säure, dass ihr Anion 18 Atome enthält, so kann man ohne grösseren Fehler ihr λ_∞ gleich dem einer anderen Säure mit 18 Atomen setzen.

Leitfähigkeit und Dissociationsgrad des Wassers. Wir haben bisher angenommen, dass die in wässerigen Lösungen beobachtete Leitfähigkeit ausschliesslich dem gelösten Stoff zuzuschreiben ist und das Wasser selbst die Leitfähigkeit Null zeigt. Dies ist nun streng genommen nicht der Fall; das Wasser ist ebenfalls, wenn auch zum sehr geringen Teil, in seine beiden Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overline{OH}$ gespalten, und nimmt deswegen ein wenig an der Leitfähigkeit teil. Für die gewöhnlichen Leitfähigkeitsbestimmungen kommt diese Leitfähigkeit des Wassers freilich in keiner Weise in Betracht. Dagegen können die Verunreinigungen des Wassers, Spuren von Salzen, Säuren oder Basen, die nur äusserst schwierig zu entfernen sind, beträchtliche Fehlerquellen bilden, namentlich wenn es sich um die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen handelt, und es ist in solchen Fällen notwendig, die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers selbst zu prüfen und eventuell Korrektionen anzubringen.

Was nun die Grösse der Leitfähigkeit des wirklich reinen Wassers anbelangt, so sind von Kohlrausch seit einer Reihe von Jahren Versuche zur Beantwortung dieser Frage angestellt worden. Er hat schliesslich für Wasser, das mit peinlichster Sorgfalt gereinigt war, als spezifische Leitfähigkeit (in reziproken Siemenseinheiten) gefunden: [1])

$$l_1 \begin{cases} = 0{,}014 \cdot 10^{-10} \text{ bei } 0^0 \\ = 0{,}040 \cdot 10^{-10} \text{ » } 18^0 \\ = 0{,}058 \cdot 10^{-10} \text{ » } 25^0 \\ = 0{,}089 \cdot 10^{-10} \text{ » } 34^0 \\ = 0{,}176 \cdot 10^{-10} \text{ » } 50^0 \end{cases}$$

»1 *mm* dieses Wassers hat bei 0^0 einen Widerstand wie ein vierzig Millionen Kilometer langer Kupferdraht von gleichem Querschnitt, den man also tausendmal um die Erde legen könnte.«

Aus besonderen hier nicht näher zu erörternden Gründen ist es wahrscheinlich, dass dieser experimentell gefundene Wert der thatsächlichen Leitfähigkeit des Wassers nahe kommt.

Auf Grundlage dieses Befundes können wir nun leicht den Dissociationsgrad des Wassers ausrechnen. Die Leitfähigkeit einer Wassersäule von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt ist, wie obige Tabelle zeigt, bei $18^0 = 0{,}040 \cdot 10^{-10}$ reziproker Siemenseinheiten. Die Leitfähigkeit von einem Liter dieses Wassers, zwischen Elektroden von 1 *cm* Entfernung gebracht, würde 10^7 mal so gross, demnach $= 0{,}040 \cdot 10^{-8}$ sein. Würden in diesem Wasser je 1 Grammäquivalent Wasserstoff- und Hydroxylionen vorhanden sein, so würde seine Leitfähigkeit gleich 455 reziproker Siemenseinheiten sein. Denn nach unseren früheren Auseinandersetzungen kommt einem Grammäquivalent Wasserstoffionen zwischen zwei 1 *cm* entfernten Elektroden die Leitfähigkeit 290 und einem Grammäquivalent Hydroxylionen die Leitfähigkeit 165 zu. Wäre 455 als Leitfähigkeit gefunden worden, so würde das Wasser in Bezug auf die Wasserstoff- und Hydroxylionen $^1/_1$ normal sein, nun ist $0{,}040 \cdot 10^{-8}$ gefunden, folglich ist die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen $= \frac{0{,}040 \cdot 10^{-8}}{455} = 0{,}9 \cdot 10^{-7}$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 317. 1894.

normal d. h. 1 Gramm Wasserstoffionen und 17 Gramm Hydroxylionen sind in etwa 11 Millionen Liter Wasser enthalten.

Übersättigte Lösungen. Man hat lange Zeit die Vorstellung gehabt, und ganz ist sie auch heute noch nicht verschwunden, als ob eine übersättigte Lösung ein ganz besonderes und anderes Verhalten zeigen müsste als eine gesättigte und ungesättigte Lösung. In der That kommt den übersättigten Lösungen keine neue Eigenschaft zu. Leitfähigkeitsbestimmungen geben hierüber Aufschluss. Bestimmt man z. B. die Leitfähigkeit der ungesättigten Lösung eines Salzes, das sich bei höherer Temperatur leichter löst, erniedrigt die Temperatur, indem man zu bestimmten Zeiten die Leitfähigkeitsbestimmungen wiederholt, und setzt dies fort bis über die Sättigungstemperatur hinaus, so findet man bei der Einzeichnung in ein Koordinatensystem, dass die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur stetig verläuft und bei der Sättigungstemperatur kein Knick vorhanden ist. Letzterer müsste eintreten, wenn eine gesättigte Lösung sich qualitativ von einer »gewöhnlichen« unterschiede.

Temperaturkoeffizient. Die Leitfähigkeit ändert sich nach Kohlrausch mit der Temperatur nahezu linear, und folgende Formel gilt für weite Gebiete: $\lambda_t = \lambda_{18} (1 + \beta [t - 18])$. Hier sind λ_t und λ_{18} die Leitfähigkeiten bei den Temperaturen t bezw. 18° C., und β ist der Temperaturkoeffizient. Als Anfangstemperatur ist nicht 0°, sondern 18° genommen worden; β ist demnach $= \frac{\lambda_t - \lambda_{18}}{\lambda_{18} (t - 18)}$. Es hat sich für gut leitende Stoffe die Gesetzmässigkeit gezeigt, dass solche mit kleinerer äquivalenter Leitfähigkeit grössere, mit grösserer Leitfähigkeit kleinere Temperaturkoeffizienten haben. Die Grössenunterschiede der Temperaturkoeffizienten verschiedener Lösungen sind häufig nicht sehr erheblich. Für die Mehrzahl verdünnter stark dissociierter Salzlösungen hat er den Betrag von etwa 0,025 im Mittel. Es ändert sich also die Leitfähigkeit hier bei einer Temperaturdifferenz von 1° um ca. 2,5 %, woraus die Wichtigkeit der Temperaturkonstanz bei Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht.

Stellt man sich vor, dass die Ionen bei der Fortbewegung durch das Wasser einen gewissen Reibungswiderstand zu überwinden haben, so wird die Thatsache verständlich, dass

zwischen der Änderung der inneren Reibung und der Leitfähigkeit vieler Lösungen mit der Temperatur ein gewisser Parallelismus besteht; Proportionalität herrscht jedoch nicht.

Was endlich das Zeichen des Temperaturkoeffizienten anlangt, so ist bemerkenswert, dass keineswegs selten negative Werte vorkommen, d. h. die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Die Leitfähigkeit einer Lösung ist abhängig von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und ihrer Anzahl. Die Wanderungsgeschwindigkeit ihrerseits wird von der Grösse des Reibungswiderstandes abhängen, den die Ionen durch das Wasser erfahren. Da die innere Reibung des Wassers mit steigender Temperatur geringer wird, so kann man annehmen, dass auch die Reibung der Ionen sich vermindert und besonders für Salzlösungen, für die eine Änderung der Dissociation in Folge ihres hohen Dissociationsgrades nur noch wenig merklich eintreten kann, erfolgt auch, wie oben angedeutet, ein paralleles Steigen der Leitfähigkeit. Eine Leitfähigkeitsverminderung ist demnach nur denkbar, wenn die Anzahl der Ionen derart verkleinert wird, oder mit anderen Worten, die Dissociation mit steigender Temperatur derart zurückgeht, dass der Einfluss der verminderten Reibung überkompensiert wird. Für manchen dürfte dieser Schluss im ersten Augenblick etwas Befremdendes haben; Vorstellungen, die durch die kinetische Gastheorie gross gezogen sind, führen zu dem Glauben, dass mit steigender Temperatur stets eine weitergehende Dissociation erfolgt. Nach der mechanischen Wärmetheorie ist dies jedoch keineswegs der Fall; es gilt nach ihr vielmehr folgende Regel: Ändern wir den im Gleichgewicht befindlichen Zustand eines Körpers zwangsweise, so erfolgt die Herstellung des neuen Gleichgewichtszustandes in der Weise, dass dem Zwange entgegengewirkt wird. Haben wir etwa bei einer bestimmten Temperatur eine gesättigte Lösung eines Stoffes mit einem Überschuss an festem Stoff und erwärmen, so tritt der Vorgang ein, der eine Abkühlung hervorruft. Löst sich das Salz (in der gesättigten Lösung) unter Abkühlung auf, so geht mehr Salz in Lösung, löst es sich unter Erwärmen, so fällt Salz aus. Nach dem eben Gesagten müssen demnach alle Elektrolyte, bei denen mit steigender Temperatur eine Ionenverminderung stattfindet, und dazu gehören alle mit negativem Temperaturkoeffizienten, negative Dissociationswärme

zeigen, wenn man die Wärmetönung, die beim Zusammentreten zweier Ionen zur nicht dissociierten Molekel erfolgt, die Dissociationswärme nennt und die in die Umgebung austretende Wärmemenge als positiv, die eintretende als negativ bezeichnet.

Wir haben eine Möglichkeit, die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen in der Bestimmung der Dissociationswärme selbst.

Dissociationswärme. Nach der Dissociationstheorie besteht der Neutralisationsvorgang beim Zusammenbringen einer starken Säure und einer starken Basis nur im Zusammentreten der $\overset{+}{H}$-Ionen der Säure und der OH-Ionen der Basis zu nicht dissociiertem Wasser. Wir haben ja schon gesehen, dass der Dissociationsgrad des Wassers sehr gering ist, d. h. dass das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionen einen sehr geringen Wert besitzt. Sowie $\overline{OH}$ und $\overset{+}{H}$ zusammentreffen, muss nach dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht zwischen ihrem Produkt und der Menge des nicht dissociierten Wassers durch die dem reinen Wasser zukommende Dissociationskonstante geregelt sein. Da in einer wässerigen Lösung die Menge des nicht dissociierten Wassers gegenüber der Menge der Ionen als konstant gesetzt werden kann, weil eine Änderung in Folge der Grösse dieser Menge meistens nicht in Betracht kommt, so folgt eben, dass praktisch alle zum Wasser hinzukommenden $\overset{+}{H}$- und $\overline{OH}$-Ionen verschwinden müssen, denn der Wert des schon im reinen Wasser vorhandenen Ionenproduktes darf nicht geändert werden. Vor dem Vermischen von Basis- und Säurelösung haben wir $\overset{+}{X}$-, $\overline{OH}$- und $\overline{Y}$-, $\overset{+}{H}$-Ionen, nach dem Vermischen sind noch $\overset{+}{X}$,$\overline{Y}$-Ionen vorhanden, die das (stark dissociierte) Salz bilden; diese haben an dem Neutralisationsvorgang keinen Anteil genommen. Das Säure- und das Basisradikal spielen also keine Rolle, daher ist auch die Neutralisationswärme aller stark dissociierten Basen und Säuren gleich, und ihr Wert 13520 cal. (für $21{,}5^0$) stellt mir die Dissociationswärme des Wassers dar, d. h. beim Zusammentreten von einem Grammäquivalent $\overset{+}{H}$- und einem Grammäquivalent $\overline{OH}$-Ionen zu nicht dissociiertem H_2O werden

13520 cal. frei. Diese Dissociationswärme hat natürlich gar nichts mit der zu thun, die beim Zusammentritt von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf auftritt.

Neutralisieren wir eine nur teilweise dissociierte Säure mit einer stark dissociierten Basis, so wird die Wärmetönung ausser von der Dissociationswärme des Wassers noch von der Dissociationswärme der Säure abhängig sein. Es wird sein:

$$N = 13520 - (1 - x)\, d \text{ cal.}$$

N bedeutet die Neutralisationswärme, x den Dissociationsgrad der freien Säure und d die Dissociationswärme pro Grammäquivalent.

$$\text{Daraus } d = \frac{13520 - N}{1 - x} \text{ cal.}$$

Alle dissociierten Säuren, die eine grössere Neutralisationswärme als 13520 cal. zeigen, haben negative Dissociationswärme, und aus den Untersuchungen von Arrhenius[1]) hat sich ergeben, dass in der That alle Säuren mit negativen Temperaturkoeffizienten negative Dissociationswärme haben.

Isohydrische Lösungen. Bestimmt man die Leitfähigkeit zweier Lösungen, mischt dann gleiche Volumina zusammen und untersucht die Leitfähigkeit der Mischung unter den gleichen Umständen, so wird sich diese im allgemeinen nicht als das arithmetische Mittel aus den beiden Einzelwerten zeigen, wenn wir es mit nicht vollständig dissociierten Stoffen zu thun haben. Habe ich eine Lösung von Chlornatrium und eine von salpetersaurem Kalium, so wird beim Vermischen sich auch etwas nicht dissociiertes Chlorkalium und salpetersaures Natrium bilden müssen, wodurch sich eben die Verhältnisse komplizieren. Solche Lösungen, die ihre Leitfähigkeit gegenseitig unbeeinflusst lassen, nannte Bender »korrespondierende Lösungen«; Arrhenius, der speziell die Verhältnisse bei den Säuren untersuchte, nannte sie isohydrisch. Wir wollen uns hier nur mit der Isohydrie von Säurelösungen oder auch allgemeiner von solchen Lösungen, die ein gemeinschaftliches Ion enthalten, kurz befassen. In diesem Fall sind zwei Lösungen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 96. 1889.

isohydrisch, wenn sie das gemeinschaftliche Ion in gleicher Konzentration enthalten, denn dann tritt beim Vermischen eine Änderung des Dissociationsgrades nicht ein, wie folgende Überlegung lehrt. Die eine der Lösungen sei Essigsäure, die andere essigsaures Natrium. Für die Essigsäure gilt die Gleichung $\frac{c^2}{c_1} = k$, für das essigsaure Natrium $\frac{c'^2}{c'_1} = k'$; ferner ist $c = c'$, da die Konzentration der beiden Lösungen gemeinsamen $CH_3\overline{C}OO$-Ionen gleich sein soll. Mische ich nun 1 Liter der ersten Lösung etwa mit 4 Liter der zweiten zusammen, so ändert sich die Konzentration des $CH_3\overline{C}OO$-Ion natürlich nicht — die Volumänderung bei der Mischung ist bei den verdünnten Lösungen zu vernachlässigen —, die Konzentration des $\overset{+}{H}$-Ions, sowie des Na-Ions und auch der nicht dissociierten Bestandteile geht auf ein Fünftel zurück, und wir erhalten bei Einsetzung dieser neuen Konzentrationen

$$\frac{c \cdot \frac{c}{5}}{\frac{c_1}{5}} = \frac{c^2}{c_1} = k$$

$$\frac{c' \cdot \frac{c'}{5}}{\frac{c'_1}{5}} = \frac{c'^2}{c'_1} = k',$$

d. h. eine Änderung des Dissociationsgrades tritt nicht ein, da die Gleichgewichtsbedingung erfüllt bleibt. Ferner ist sogleich ersichtlich, dass es ohne Belang ist, wie grosse Volumina der einen Lösung man mit einem bestimmten Volum der zweiten zusammenbringt, und dass, wenn zwei Lösungen mit einer dritten isohydrisch sind, sie auch unter einander isohydrisch sind.

Andere Lösungsmittel als Wasser. Dielektrizitätskonstante und Dissociationsvermögen. Über die Leitfähigkeit in anderen Lösungsmitteln als Wasser oder in Gemischen verschiedener Lösungsmittel liegen auch bereits eine ganze Anzahl von Untersuchungen vor. Bemerkenswert ist, dass sich meistens eine Dissociationskonstante aus noch unbekannten

Gründen nicht hat aus den Leitfähigkeitswerten berechnen lassen. Im allgemeinen sind hier die Verhältnisse noch wenig geklärt. Die Leitfähigkeit ist durchweg kleiner als in reinem Wasser; es kann dies sowohl von einer vermehrten Ionenreibung als auch von geringerer Dissociation herrühren. Nach Nernst[1]) besteht ein Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Dissociationsvermögen der Flüssigkeiten. Zum Begriff der Dielektrizitätskonstanten kommt man durch folgende Überlegung. Denkt man sich eine Metallplatte auf ein konstantes Potential gebracht, indem man sie etwa mit dem einen Pol eines konstanten Elementes verbindet, während der andere zur Erde abgeleitet ist, und in bestimmter Entfernung eine zweite Metallplatte, die durch leitende Verbindung mit der Erde das Potential Null hat, so sind die Elektrizitätsmengen, d. h. die Ladungen, die die beiden Platten erhalten, abhängig von dem zwischen ihnen befindlichen Medium, von dem Dielektrikum. Die Grösse der (entgegengesetzt elektrischen, gleichen) Ladungen oder mit anderen Worten die Kapazitäten des Kondensators geben bei Verwendung eines bestimmten Mediums direkt dessen Dielektrizitätskonstante, wenn man die der Luft gleich 1 setzt. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers (bei 18^0) ist verhältnismässig sehr gross = 79,6; die des Äthylalkohols ist = 25,8, des Äthyläthers = 4,25, des Schwefelkohlenstoffes = 2,6. Damit in Übereinstimmung steht das grosse Dissociationsvermögen des Wassers gegenüber den anderen Stoffen.

Gesetzmässigkeit bei der Ionenspaltung; Reaktionsfähigkeit der Elektrolyte. Wie aus dem bisher über die elektrische Leitfähigkeit Gesagten hervorgeht, zeigen die verschiedenen im Wasser oder auch einem anderen Lösungsmittel gelösten Stoffe häufig sehr ungleichen Dissociationsgrad. Es drängt sich nun die Frage auf, ob sich die Ionenspaltung in bestimmter Gesetzmässigkeit vollzieht. Das Naheliegende ist, nachzusehen, ob hier additive Verhältnisse vorliegen, d. h. ob das in den Ionenzustand übergehende Atom bezw. die Atomgruppe dies stets mit derselben »Tendenz« thut, mit derselben Kraft dazu drängt. Wäre dies wirklich der Fall, so müssten z. B. alle Elektrolyte mit verschiedenen negativen Ionen, aber stets mit dem gleichen positiven Ion, bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 220. 1893.

Wechsel des positiven Ions nach dem Dissociationsgrad geordnet dieselbe Reihenfolge behalten. Bei näherer Betrachtung erweist sich diese Annahme nicht als stichhaltig; die bekanntesten Ausnahmen sind einige Zink-, Kadmium- und Quecksilbersalze. Diese bilden mit den Halogenen schwach dissociierte Elektrolyte, mit vielen organischen Anionen stark dissociierte, während die entsprechenden Säuren die entgegengesetzte Reihenfolge zeigen. Auch ein anderes Gesetz hat sich bisher nicht aufstellen lassen.

Im allgemeinen sind die Salze in wässeriger Lösung stark dissociiert, während die Basen und Säuren eine sehr grosse Mannigfaltigkeit aufweisen; die Lösungen der nicht zu diesen Klassen gehörigen Verbindungen haben praktisch die Leitfähigkeit Null.

Die reinen Stoffe weisen merkwürdigerweise bei gewöhnlicher Temperatur ein äusserst geringes oder gar kein Leitungsvermögen auf. So sind reine Salpetersäure und flüssiger Chlorwasserstoff nahezu Isolatoren. Wie eng die chemische Reaktionsfähigkeit mit der Ionenspaltung verknüpft ist, zeigt die Thatsache, dass diese Stoffe in reinem Zustande nur äusserst träge reagieren. Man kann sagen, dass, falls chemische Vorgänge sich zwischen zwei Stoffen überhaupt abspielen können, sie schon bei Vorhandensein eines mässigen Dissociationsgrades stets nahezu augenblicklich zu Ende gehen (man denke an die Reaktionen in der analytischen Chemie), während in den Fällen, wo nur geringe oder auch gar nicht nachweisbare Ionenmengen vorhanden sind, die Reaktionen meistens bei gewöhnlicher Temperatur träge verlaufen. So muss man sich bei der Herstellung organischer Verbindungen in der Regel höherer Temperaturen bedienen, um in nicht zu langer Zeit zu dem gewünschten Ergebnis zu gelangen.

Leitfähigkeit geschmolzener Salze. In geschmolzenem Zustand erweisen sich nur Salze als gute Elektrolyte. Man kann ihre Leitfähigkeit nach Poincaré in der Weise ermitteln, dass man sich silberner Elektroden bedient und dem zu untersuchenden Elektrolyt eine äusserst geringe Menge Silbersalz mit dem gleichen Anion zusetzt. Für die Leitfähigkeit kommt die zugesetzte Silbersalzmenge als zu geringfügig nicht in Betracht, dagegen vermag sie, wie aus den

späteren Kapiteln ersichtlich wird, die Polarisation zu verhindern, so dass man sich zur Messung der Leitfähigkeit in diesem Fall einer der für Leiter erster Klasse üblichen Methoden bedienen kann. Um einen Begriff von der Leitfähigkeit geschmolzener Salze zu geben, seien nachstehend die molekularen Leitfähigkeiten (in reziproken Siemenseinheiten) bei bestimmten Temperaturen gegeben:

	T	λ
KNO_3	350°	42,2
$NaNO_3$	350°	64,0
$AgNO_3$	350°	57,3
KCl	750°	85,2
NaCl	750°	128,2.

Es sei noch daran erinnert, das die äquivalente Leitfähigkeit einer $^1/_{50}$ n. Chlorkaliumlösung bei 18° 112,2 beträgt.

Die Gemenge geschmolzener Salze haben im Gegensatz zu den Lösungen, soweit die Versuche reichen, eine Leitfähigkeit, die annähernd die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Bestandteile ist.

Jedoch nicht nur oberhalb, sondern auch schon unterhalb des Schmelzpunktes zeigen viele Salze eine nicht unbeträchtliche Leitfähigkeit. Von Graetz sind dahin zielende Versuche unternommen worden, und er hat insbesondere gefunden, dass ein Sprung in der Leitfähigkeit beim Schmelzpunkt kaum eintritt. Dagegen pflegt der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, d. h. ihre Änderung mit der Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes einen Maximalwert zu haben.

Absolute Ionengeschwindigkeiten. Von E. Budde und F. Kohlrausch sind die Geschwindigkeiten in $\frac{cm}{\text{sec}}$ berechnet worden, mit denen sich die einzelnen Ionen unter dem Einfluss eines bestimmten Potentialabfalles bewegen. Denken wir uns der Einfachheit halber wiederum zwei Platinelektroden mit 1 *cm* Abstand und zwischen ihnen je eine Grammmolekel positiver und negativer Ionen. Der Potentialabfall von einer zur anderen Elektrode betrage 1 Volt. Würden unter diesen Umständen in der Zeiteinheit gerade 48270 Coulomb durch den Querschnitt gehen, so würden bei gleicher Wanderungs-

geschwindigkeit das positive und negative Ion des Elektrolyts $^1/_4$ *cm* in der Zeiteinheit zurücklegen, also die Geschwindigkeit $^1/_4$ besitzen. Denn das Hindurchgehen von 48270 Coulomb durch den Querschnitt bedeutet, dass an jeder Elektrode je ein halbes Grammäquivalent Ionen ausgeschieden ist. Durch jeden Querschnitt muss auch insgesamt ein halbes Grammäquivalent Ionen gegangen sein, demnach hier je $^1/_4$ Grammäquivalent positiver und negativer Ionen. Es muss also je $^1/_4$ Grammäquivalent Ionen an die Elektroden geführt sein, mit anderen Worten, das Ion, das vor Beginn der Elektrolyse $^1/_4$ *cm* von der Elektrode entfernt war, muss noch gerade diese Strecke haben zurücklegen können, und dies giebt mir die gesuchte Geschwindigkeit.[1]) Die positiven und negativen Ionen zusammen legen die Strecke von $^1/_2$ *cm* in der Zeiteinheit zurück:

$$\frac{48270}{96540} = {}^1/_2.$$

Die in der Zeiteinheit hindurchgegangene Elektrizitätsmenge, d. i. die Stromstärke J in Amper, giebt dividiert durch 96540 unter den eben geschilderten Verhältnissen also die Geschwindigkeit in $\frac{cm}{sec}$, mit der sich die Ionen bewegen; wären 96540 Coulomb hindurchgegangen, so hätten die Ionen zusammen offenbar die Strecke von 1 *cm* zurückgelegt. Die Stromstärke ist nun $= \frac{\text{Potentialabfall}}{\text{Widerstand}}$, $\frac{1}{\text{Widerstand}} = \text{Leitfähigkeit}$, demnach, da der Potentialabfall $= 1$ Volt, ist $J =$ Leitfähigkeit in Ohm. Die Leitfähigkeit ist in diesem Fall die äquivalente Leitfähigkeit λ, so dass $\frac{\lambda}{96540}$ die Geschwindigkeit ergiebt. λ muss hier, wie gesagt, in Ohm ausgedrückt werden. Haben die beiden Ionen

---

[1]) Es erscheint auf den ersten Blick unmöglich, dass, während nur $^1/_4$ Grammäquivalent Ionen durch Wanderung an die Elektrode herankommt, ein halbes ausgeschieden werden soll. Und doch kann man sich vorstellen, dass unter bestimmten Verhältnissen, auch wenn kein Überschuss von den betreffenden Ionen an der Elektrode vorhanden ist, das Wasser uns die fehlenden positiven und negativen Ionen liefert. Die nähere Erörterung dieser Verhältnisse muss den späteren Abschnitten vorbehalten bleiben.

verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten, so teilen sie sich in die Gesamtgeschwindigkeit im Verhältnis jener. Chlorkalium hat bei 18° in 0,0001 n-Lösung die äquivalente Leitfähigkeit 128,9 (in reziproken Ohm), demnach ist die Gesamtgeschwindigkeit der Ionen gleich $\frac{128,9}{96540} = 0,001335$; sie nehmen im Verhältnis von 49 : 51 hieran teil. Das Kaliumion legt demnach pro Sekunde unter dem Potentialabfall von 1 Volt 0,000654, das Chlorion 0,000681 *cm* in einer 0,0001 n-Lösung zurück.

Folgende absolute Wanderungsgeschwindigkeiten für unendliche Verdünnung bei 18° seien nach Kohlrausch (l. c.) mitgeteilt:

K	=	0,00066 *cm*
NH_4	=	0,00066 »
Na	=	0,00045 »
Li	=	0,00036 »
Ag	=	0,00057 »
H	=	0,00320 »
Cl	=	0,00069 »
NO_3	=	0,00064 »
ClO_3	=	0,00057 »
OH	=	0,00181 »

Interessant ist es, dass diese Berechnungen einer direkten experimentellen Prüfung zugänglich sind, die nach dem Vorgange von Lodge sorgfältig von Whetham [1]) ausgeführt worden ist. Ersterer hatte schon durch vorläufige Versuche, indem er eine Chlornatriumlösung mit verdünnter Gallerte, der Phenolphtaleïn-Natrium zugesetzt war, verwandte, diese mit Säurelösung in Berührung brachte und die durch das Hindurchleiten des Stromes bewirkte fortschreitende Entfärbung des Indikators beobachtete, die Geschwindigkeit des Wasserstoffions (das eben die Entfärbung bewirkte) sehr angenähert gleich dem von Kohlrausch gegebenen Wert gefunden. Whetham verbesserte die Methode und bestimmte die Geschwindigkeit des Kupfer-, Chlor- und Bichromations (Cr_2O_7). Über die Art der Ausführung geben folgende Sätze Aufschluss:

»Betrachten wir die Grenze zweier Salzlösungen von wenig verschiedener Dichte, welche ein gemeinschaftliches (farbloses)

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 220. 1893.

Ion haben, jedoch verschieden gefärbt sind, und nennen die Salze AC und BC, so wird, wenn ein Strom durch die Grenzschicht geht, eine Verschiebung von C-Ionen in der einen und von A- und B-Ionen in der anderen Richtung eintreten. Sind A und B die Kationen, so wird die Farbgrenze im Sinne des Stromes sich bewegen, und ihre Geschwindigkeit wird in jedem Fall die Geschwindigkeit des Ions anzeigen, das den Wechsel der Farbe bewirkt.« Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten war befriedigend.

Löslichkeitsbestimmungen mit Hülfe der Leitfähigkeit. Zum Schluss dieses Abschnittes sei darauf hingewiesen, wie man sich der Leitfähigkeitsmethode nach den Untersuchungen von Hollemann[1]), F. Kohlrausch und F. Rose[2]) zu Löslichkeitsbestimmungen von in Wasser schwer löslichen Salzen bedienen kann, die nach den gewöhnlichen Methoden nur höchst angenähert ausgeführt werden können.

Ist eine Lösung so verdünnt, dass vollständige Dissociation angenommen werden darf, so ist $\lambda_v = \lambda_\infty$. Die Formel

$$\lambda_v = \lambda_\infty = k \frac{Va}{cb},$$

wo die Buchstaben die auf Seite 75 angegebene Bedeutung haben, liefert uns bei bekanntem λ_∞ dann die Möglichkeit V, das Volum, in dem ein Grammäquivalent in der gesättigten Lösung des Stoffes enthalten ist, und damit die Löslichkeit zu bestimmen:

$$V = \lambda_\infty \frac{cb}{ka}.$$

k sowie $\frac{cb}{a}$ sind experimentell leicht zu ermitteln, λ_∞ wird häufig durch Rechnung gefunden werden können.

---

1) Zeitschr. physik. Chem. 12, 125. 1893.
2) Zeitschr. physik. Chem. 12, 234. 1893.

VI.

Elektromotorische Kräfte.

Nachdem wir uns bisher vorwiegend mit dem einen Faktor der elektrischen Energie, der Elektrizitätsmenge, beschäftigt haben, soll das folgende Kapitel von dem anderen Faktor, der elektromotorischen Kraft, handeln.

Bestimmung der elektromotorischen Kräfte. Wie schon in der Einleitung angedeutet, kann man die elektromotorische Kraft eines Elementes nach dem Ohm'schen Gesetz $J = \frac{\pi}{W}$ bei Anwendung eines empfindlichen Galvanometers bestimmen, indem man, da $W = W_1 + W_2$ ist, wo W_1 den inneren Widerstand des Elementes und W_2 den äusseren Widerstand der Kette bedeuten, den äusseren Widerstand so gross nimmt, dass der innere dagegen verschwindet. Alsdann verhalten sich die Galvanometerausschläge, die durch zwei verschiedene nach einander in denselben Stromkreis gebrachte Elemente bewirkt werden, wie die elektromotorischen Kräfte. Nimmt man als Element ein Normal-Element, so erhält man leicht die elektromotorische Kraft in Volt. Hat man Besorgnis, dass der innere Widerstand gegen den äusseren nicht verschwindet, so kann man sich in der Weise helfen, dass man beide Elemente zuerst hinter einander und dann gegen einander schaltet und die betreffenden Ausschläge abliest. Es ist dann

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\pi_1 + \pi_2}{\pi_1 - \pi_2},$$

und π, die gesuchte elektromotorische Kraft, ist

$$\pi_1 = \pi_2 \frac{J_1 + J_2}{J_1 - J_2}.$$

Häufiger noch als die soeben angegebenen Verfahren ist die Poggendorff'sche Kompensationsmethode in Gebrauch. Sie besteht darin, dass man die zu messende elektromotorische

Kraft durch eine andere elektromotorische Kraft, die man kennt, gerade kompensiert. Nach dem Vorgange von Ostwald[1]) bedient man sich zweckmässig folgender Anordnung:

Der Deckel eines Holzkastens (Fig. 18) ist mit zwei Parallelreihen von je 10 Löchern versehen, durch die kleine, zum grössten Teil noch hervorragende Metallstäbe gehen. Die zwei letzten Stäbe an einer Seite sind durch gute Leitung mit daneben angebrachten Schrauben verbunden, die zur Aufnahme der Zuleitungen zu einem Element (*a*) dienen. Am anderen Ende sind die beiden letzten Stäbe durch widerstandsfreie Leitung

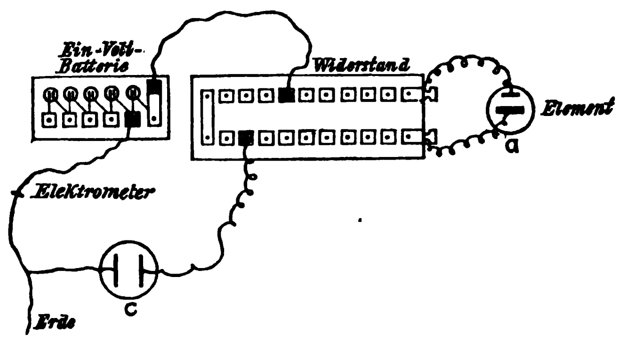


Fig. 18.

verbunden. Vom ersten Ende angefangen werden nun in der einen Reihe die Metallstäbe an der unteren Deckelseite durch angelötete Widerstände von genau 100 Ohm, in der anderen durch Widerstände von 10 Ohm verbunden, und zwar werden 9 Widerstände zu 100 und 10 zu 10 Ohm eingefügt. Zwei Metallstäbe bleiben dann noch unverbunden; an diese wird eiu dicker Kupferdraht gelötet. (Ein Metallstab ist in der Figur zu viel gezeichnet, er könnte ohne Schaden fortfallen, und damit das Anlöten des Kupferdrahtes.) Verbinde ich die beiden Schrauben mit den Polen eines Elementes, so beträgt der Widerstand des Stromkreises, abgesehen von dem inneren des Elementes und dem der soeben angebrachten Verbindungsdrähte, nun gerade 1000 Ohm. Längs dieses Widerstandes von 1000 Ohm findet ein bestimmter Potentialabfall statt; kenne ich diesen, er betrage z. B. ein Volt, so ergiebt sich für jede 100 Ohm ein Potentialabfall

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1, 403. 1887.

von genau 0,1 und für jede 10 Ohm ein Abfall von 0,01 Volt. Setze ich auf die Metallstäbe Stöpsel, so kann ich zwischen die Stöpsel Widerstände von 10 bis zu 1000 Ohm in Abständen von je 10 Ohm einschliessen und somit elektromotorische Kräfte von 0,01 bis 1 Volt in Abständen von 0,01 Volt abzweigen. Die zu messende elektromotorische Kraft *c* verbinde ich mit den beiden Stöpseln und ändere die Lage der letzteren so lange, bis Kompensation vorhanden, d. h. bis die zu messende elektromotorische Kraft gleich dem zwischen den beiden Stöpseln stattfindenden Potentialabfall ist. Sind grössere elektromotorische Kräfte zu kompensieren, so kann man ein oder mehrere Normal-Elemente, z. B. Helmholtz'sche Calomel-Elemente von genau 1 Volt bei bestimmter Herstellung, zuerst der zu messenden elektromotorischen Kraft entgegenschalten und den noch fehlenden Rest durch passende Stöpselung hinzufügen.

Um den Potentialabfall, der längs den 1000 Ohm des Widerstandskastens bei Anwendung eines beliebigen Elementes (*a*) stattfindet, in Wirklichkeit kennen zu lernen, verfährt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man ein Normal-Element, z. B. ein 1 Volt-Element, in den Nebenstromkreis, der von den beiden Stöpseln abgezweigt wird, einschaltet und die Stöpsel nun so lange verrückt, bis Kompensation vorhanden ist. Beispielsweise sei die Kraft des Volt-Elementes gerade kompensiert, wenn die Stöpsel 800 Ohm des Widerstandskastens einschliessen, dann findet längs den 800 Ohm ein Potentialabfall von 1 Volt, längs den 1000 des Widerstandskastens demnach ein solcher von 1,25 Volt statt. Bedingung ist nur, dass das Normal-Element eine geringere Kraft als *a* hat.

Um zu erkennen, wann die zu messende und die entgegengeschaltete elektromotorische Kraft gleich sind, bedient man sich eines Lippman'schen Elektrometers in einer der von Ostwald stammenden Formen. Für gewöhnlich genügt folgende, die durch umstehende Fig. 19 veranschaulicht wird. (Zeitschr. physik. Chem. 5,471. 1890): »Von einer isolierten Klemmschraube führt ein Platindraht, der zum Teil mit Glas bekleidet ist, zum Quecksilber in *b*; über dem Quecksilber steht 10prozentige Schwefelsäure, die auch einen Teil des Kapillarrohres *c* einnimmt, dessen anderer Teil, sowie ein Teil der Röhre *d* wiederum von Quecksilber ausgefüllt wird. Letzteres steht dann weiter mit einer zweiten Klemmschraube in Verbindung.

Durch die Schraube *f* kann die Quecksilbersäule in der Kapillare *c* bewegt werden. Erfordernis für den Gebrauch des Elektrometers ist, dass dasselbe, bevor eine Messung vorgenommen wird, in sich geschlossen ist. Deswegen war das Elektrometer mit dem Stromunterbrecher derart verbunden, dass bei Öffnung des

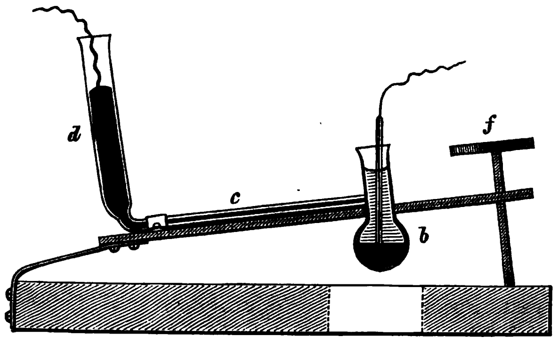


Fig. 19.

Stromes das Elektrometer in sich geschlossen, bei Schliessung dieser »Schluss in sich« aufgehoben und das Elektrometer in den Stromkreis eingeschaltet wurde. Gemessen wurde nun, wie bekannt, in der Art, dass soviel Widerstand (zwischen die Stöpsel) eingeschaltet wurde, bis der Quecksilberfaden sich in Ruhe befand. Tausendstel Volt konnte man noch schätzen; einem Hundertstel Volt entsprach ein Ausschlag von $3^1/_2$ Skalenteilen. Über dem Quecksilbermeniskus war eine hier nicht gezeichnete Lupe angebracht, um genauere Ablesungen machen zu können.«

Diese Beschreibung sagt wohl das über die Benutzung des Elektrometers für den vorliegenden Zweck zu wissen Notwendige aus. Seine Theorie können wir erst später kennen lernen.

Was schliesslich die Normal-Elemente anlangt, so sind hauptsächlich folgende in Gebrauch:

1) Das sogenannte Helmholtz'sche Calomel-Element, bestehend aus Zink, Zinkchloridlösung vom spez. Gew. 1,409 bei 15^0, Calomel, Quecksilber. Dies Element hat nach Vorschrift hergestellt bei 15^0 (nahezu) die elektromotorische Kraft 1 Volt; [1])

[1]) Bis vor kurzem war nicht das sogenannte internationale Ohm (= 1,063 Siemenseinheiten), sondern das legale Ohm (= 1,060 Siemenseinheiten) in Gebrauch. Um das Verhältnis $\frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}$ = Amper nicht zu ändern, hat man

die Änderung der letzteren mit der Temperatur ist sehr gering, = 0,00007 Volt pro 1°.

2) Das Clark-Element, bestehend aus Zink, Paste von Zinksulfat, Paste von Quecksilberoxydulsulfat, Quecksilber, hat eine elektromotorische Kraft von 1,434 — 0,001 (t — 15°) Volt, wo t die Versuchstemperatur bedeutet.

3) Das Weston- oder Kadmium-Element, bestehend aus Kadmium, Paste von Kadmiumsulfat, Paste von Quecksilberoxydulsulfat, Quecksilber, hat eine elektromotorische Kraft von rund 1,02 Volt. Es hat vor dem Clark-Element den Vorteil, dass sein Temperaturkoeffizient nahezu Null ist.

Für genaue Messungen (± 0,002 Volt) ist es empfehlenswert, sich von der Technischen Reichsanstalt ein Clark-Element kommen zu lassen. Letztere aicht die elektromotorische Kraft durch Bestimmung von Widerstand und Stromstärke.

Umkehrbare und nicht umkehrbare Ketten. Jede Anordnung, bei der in Folge sich vollziehender chemischer Reaktionen oder auch physikalischer Vorgänge, wie Diffusion u. s. w., elektrische Energie geliefert werden kann, bezeichnet man mit dem Namen einer galvanischen Kette. Ob die Reaktion sich zwischen einem festen und einem flüssigen oder zwischen zwei flüssigen Körpern abspielt, kommt hierbei nicht in Betracht. Man kann nun sämtliche Ketten oder Elemente, wie man sie auch nennt, in zwei Klassen teilen: in umkehrbare und in nicht umkehrbare. Zur ersten Klasse gehört z. B. das Daniell-Element: Zink, Zinksulfatlösung, Kupfersulfatlösung, Kupfer. Denken wir uns die elektromotorische Kraft des Daniell-Elementes durch eine gegengeschaltete gerade kompensiert. Verringern wir die letztere ein wenig, so bethätigt sich das Daniell, es geht Zink in Lösung, und Kupfer wird ausgeschieden. Erhöhen wir die gegengeschaltete etwas über die des Daniell, so geht

auch das internationale von dem legalen Volt zu unterscheiden; letzteres ist etwa 0,3 % kleiner als ersteres. In den wissenschaftlichen Abhandlungen sind noch beide Werte gebräuchlich, und es kommen nicht selten Verwechselungen vor, in dem die berechneten Werte in internationalen, die experimentell gemessenen in legalen Volt ausgedrückt sind. Den folgenden theoretischen Erörterungen ist stets das internationale Volt zu Grunde gelegt. Bei den von den Arbeiten anderer Forscher entnommenen Beispielen ist nicht besonders angegeben, welches Volt gemeint ist. Die Versuchsfehler übersteigen wohl immer die in Betracht kommende Differenz.

Kupfer in Lösung, und Zink wird ausgeschieden, und es stellt sich genau der ursprüngliche Zustand wieder her. Man kann, theoretisch gesprochen, von einem umkehrbaren Element sagen, dass die maximale bei seiner Bethätigung (bei konstanter Temperatur) zu gewinnende elektrische Energie gerade genügt, um es in seinen Anfangszustand zurückzuführen. Damit ist zugleich seine Definition gegeben.

Ein Typus für ein nicht umkehrbares Element ist das zuerst von Volta angegebene: Zink, verdünnte Schwefelsäure, Silber. Lässt man dies Element sich bethätigen, so geht Zink in Lösung, und an der Silberelektrode wird Wasserstoff ausgeschieden, der entweicht. Aus letzterem Umstand ist schon ersichtlich, dass der ursprüngliche Zustand nicht mehr herstellbar ist, wenn man einen Strom in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt. Es geht vielmehr dann Silber in Lösung, und Wasserstoff wird am Zink ausgeschieden.

Eine Eigenschaft der umkehrbaren Elemente ist, dass sie die elektromotorische Kraft, die sie unmittelbar nach ihrer Zusammensetzung zeigen, auch nahezu beibehalten, so lange überhaupt noch Material für die nötigen chemischen Reaktionen vorhanden ist. Bei den nicht umkehrbaren dagegen sinkt die anfängliche höhere elektromotorische Kraft schnell beträchtlich, um erst nach einiger Zeit ein annähernd konstantes Minimum zu erreichen. Man spricht deswegen auch von unpolarisierbaren und von polarisierbaren Elementen. Die näheren Einzelheiten werden im Kapitel über die Polarisation besprochen werden. Hier sei nur erwähnt, dass ein Metall, das in eine Lösung taucht, die eine genügende Anzahl der betreffenden Metallionen enthält, eine unpolarisierbare Elektrode vorstellt. Beim Daniell-Element sind beide Elektroden und demnach auch die ganze Kette unpolarisierbar.

Wir werden uns im Folgenden vorzugsweise mit den umkehrbaren Ketten beschäftigen, da deren Verhältnisse bei dem heutigen Stande der Wissenschaft gut zu übersehen sind.

Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Energie II. Bald nach Entdeckung des Galvanismus war bekanntlich von Volta der Satz aufgestellt worden, dass der Sitz für die elektromotorische Kraft eines Elementes hauptsächlich an den Berührungsstellen der Metalle zu suchen sei, und Volta hielt es auch nicht für unmöglich, eine nur aus

Metallen bestehende Kette herzustellen und damit das perpetuum mobile zu erfinden. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie war damals eben noch nicht klar ausgesprochen worden und das Bewusstsein für die Notwendigkeit einer greifbaren Ursache für eine augenfällige Wirkung nicht immer vorhanden. Späterhin veränderte man zwar die Annahme Volta's, indem man die gelieferte elektrische Energie als von den chemischen Vorgängen, die sich vorzugsweise an der Berührungsstelle von Elektrode mit Flüssigkeit abspielen, herrührend ansah, blieb ihr aber insofern treu, als bei der Berührung der Metalle sich stets eine beträchtliche Potentialdifferenz herstellen sollte. Einem unbefangen Prüfenden muss es nun schon bei oberflächlicher Betrachtung höchst merkwürdig erscheinen, dass an der einen Stelle die elektrische Energie erzeugt werden, an der anderen aber der hauptsächlichste Potentialsprung stattfinden soll. Und in der That liegt auch kein Grund mehr vor, zwischen den Metallen eine wesentliche Potentialdifferenz zu vermuten. Nach allem, was wir wissen, kann es sich hier nur um wenige Hundertstel Volt im äussersten Falle handeln. An die Stelle, wo der die elektrische Energie liefernde Vorgang erfolgt, setzen wir jetzt auch den Potentialsprung, und wir können mit dieser Anschauungsweise die Verhältnisse einwurfsfrei darstellen.

Es fragt sich nun: wie ist die von einem Element zu gewinnende elektrische Energie aus der chemischen Energie zu berechnen, oder besser gesagt, aus den Wärmetönungen der sich abspielenden Reaktionen, denn letztere bilden für uns heutzutage noch das Mass für die chemische Energie? Wir haben schon in der Einleitung gesehen, dass die ursprünglich von Helmholtz und William Thomson gemachte Annahme, dass sich die betreffenden Wärmemengen glatt in elektrische Energie umsetzen, sich in der Folge als nicht stichhaltig erwiesen hat. Nur in vereinzelten ganz bestimmten Fällen findet diese einfache Beziehung statt. Vor etwa 20 Jahren ist es den Bemühungen von Gibbs, Braun und Helmholtz gelungen, die vorhandene Gesetzmässigkeit rechnerisch zu fassen.

Der erste Hauptsatz der Energetik sagt aus, dass keine Energie aus nichts erzeugt werden oder in nichts verschwinden kann, sondern dass die Gesamtsumme der Energie konstant ist.

Damit ist aber nichts über die Möglichkeit der Umwandlung der einen Energie in die andere gesagt. Hier tritt

der zweite Hauptsatz ein, den man in sehr verschiedener Form aussprechen kann. Clausius hat ihn durch die Worte ausgedrückt, dass Wärme nicht von selbst von niedrigerer auf höhere Temperatur übergehen könne. Nach Nernst ist folgende allgemeinere Fassung vorzuziehen: »Jeder Vorgang, der von selbst, d. h. ohne äussere Beihülfe, vor sich geht, und nur ein solcher, ist im Stande, ein gewisses endliches Quantum äusserer Arbeit zu leisten. Natürlich haben wir auch dieses Prinzip als ein mühsam erschlossenes Resultat der Erfahrung anzusehen. Umgekehrt folgt aus obigem Prinzip, dass es einer Zufuhr äusserer Arbeit bedarf, um einen von selbst sich abspielenden Vorgang rückgängig zu machen.« Danach ist auch Arbeit erforderlich, um Wärme von niedrigerer auf höhere Temperatur zu bringen, da der entgegengesetzte Vorgang freiwillig erfolgt.

Lasse ich einen Körper aus dem Zustande A in einen anderen Zustand B isotherm, d. h. bei konstanter Temperatur, freiwillig übergehen, so hat die in maximo zu gewinnende äussere Arbeit stets den gleichen Wert, unabhängig davon, auf welchem Wege dieser Vorgang stattfindet, gleichgültig, ob diese Zustandsänderung sich auf osmotischem oder elektrischem oder sonst einem Wege vollzieht. Kenne ich die maximale auf einem Wege zu gewinnende Arbeit, z. B. die auf osmotischem, so ist mir auch der Betrag der elektrischen Energie und bei bekannter Stoffmenge nach dem Faraday'schen Gesetz ohne weiteres die von diesem Vorgang zu erlangende elektromotorische Kraft bekannt, da $\pi = \frac{\text{Energie}}{\text{Elektrizitätsmenge}}$ ist. Dass nur die Kenntnis der maximalen zu gewinnenden äusseren Arbeit wichtig ist, dürfte ohne weiteres klar sein, denn bei Zulässigkeit eines Verlustes an Arbeit wird der übrig bleibende Betrag ganz unbestimmt.

Aus dem eben Gesagten erhellt schon, wie wichtig es speziell für die Berechnung der elektromotorischen Kräfte ist, die maximale bei einem Vorgange zu gewinnende äussere Arbeit zu wissen. Wir können sie erfahren, wenn wir den Körper bei konstanter Temperatur in »umkehrbarer« Weise aus dem einen in den anderen Zustand übergehen lassen. Nehmen wir z. B. ein Gasvolum v, das sich isotherm vom Druck p bis zum Druck p_1 ausdehnen soll. Die maximale äussere Arbeit hierbei gewinnt man, indem man sich den Druck des Gases

stets (bis auf eine unendlich kleine Grösse) gerade kompensiert denkt; in jedem Augenblick kann man den Vorgang auch (wenn man sich nämlich den Gegendruck stets um eine unendlich kleine Grösse stärker denkt) rückgängig machen. Will man die maximale Arbeit gewinnen, so hat man, theoretisch gesprochen, es dauernd mit einem Gleichgewichtszustande zu thun. Bei Nichtinnehaltung dieses Gleichgewichtszustandes würde ein Teil der zu gewinnenden Arbeit in Gestalt von Wärme auftreten und damit verloren gehen.

Wenn ich einen Körper aus dem Zustande A in den Zustand B auf umkehrbare Weise überführe und ihn sodann wiederum umkehrbar in den Anfangszustand zurückbringe, so hat dieser Körper einen umkehrbaren Kreisprozess beschrieben. Wir werden uns eines solchen umkehrbaren Kreisprozesses bedienen, um die auch für die Elektrochemie wichtige Arbeit zu berechnen, die geleistet werden kann, wenn eine bestimmte Wärmemenge von höherer auf niedrigere Temperatur übergeht. Zu diesem Zwecke nehmen wir ein ideales Gas, weil sich hier die Berechnung der Arbeitsgrössen besonders einfach gestaltet. Wir müssen nämlich die Arbeitsgrösse berechnen können, die gewonnen wird, wenn ein Gas von dem Volum v und dem Druck p isotherm zum Volum v_1 und dem Druck p_1 übergeht. Diese Arbeitsgrösse ist gleich der, die eine »ideale« Lösung vom Volum v und dem osmotischen Druck p beim isothermen Übergange zum Volum v_1 und dem osmotischen Druck p_1 liefert. Da wir letztere später häufig benötigen werden, ist die Ableitung von doppeltem Interesse.

Haben wir in Berührung mit Flüssigkeit die Grammmolekel eines gesättigten Dampfes vom Volum v und dem Druck p und dehnt sich das Volum isotherm unter dem konstanten Druck p bis zum Volum v_1 aus, so ist die dabei in maximo zu gewinnende Arbeit elementar leicht zu berechnen. Denken wir uns den Zuwachs, den das ursprüngliche Volum empfängt, in unendlich kleine Teilchen geteilt und nennen das einzelne Teilchen dv, so ist die Arbeit, die bei der Ausdehnung um dv gewonnen wird, gleich $p\,dv$, die Gesamtarbeit gleich $p\int_v^{v_1} dv$, d. h. gleich p mal der Summe dieser

kleinen Teilchen dv, und zwar die Summe genommen über die Differenz von v_1 und v, also gleich $p(v_1 - v)$. Ich verweise hierbei auf die Einleitung (Seite 3), wo aus einander gesetzt ist, dass das Produkt vp, demnach auch $(v_1 - v)p = v_2 p$, eine Arbeitsgrösse darstellt.

In dem für uns in Betracht kommenden Fall liegt aber die Sache nicht ganz so einfach, da der Druck nicht konstant bleibt, sondern sich stetig mit fortschreitender Volumänderung auch ändert bis zum Drucke p_1. Wir haben jetzt nicht nur die dv zu summieren, sondern müssen die unendliche Anzahl der unendlich kleinen Arbeitsgrössen $p\,dv$ summieren, wo p nicht mehr konstant, sondern eine »Funktion« von v ist, d. h. in diesem Fall stets den zu dem betreffenden v gehörigen Wert besitzt. Wir schreiben

$$A = \int_v^{v_1} p\,dv.$$

p und v sind nun in bestimmter und uns bekannter Weise von einander abhängig.

Die Gasgleichung liefert für molekulare Mengen

$$pv = RT,$$
$$p = \frac{RT}{v}.$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für p und bringen gleichzeitig die konstanten Werte vor das Summenzeichen (Integralzeichen), so wird

$$A = RT \int_v^{v_1} \frac{dv}{v}.$$

Wir haben es jetzt nur noch mit einer Veränderlichen zu thun. Dieses Integral ist lösbar und es ist

$$A = RT \ln \frac{v_1}{v} = \frac{RT}{0{,}4343} \log \frac{v_1}{v}.$$

Statt dessen kann man auch schreiben, da $\frac{p}{p_1} = \frac{v_1}{v}$ nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz ist:

$$A = RT \ln \frac{p}{p_1} = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{p}{p_1};$$

ln bedeutet den natürlichen, log den dekadischen Logarithmus.

Um denen, die nur geringe Kenntnisse in der höheren Mathematik besitzen, die Arbeitsberechnung anschaulich zu machen, können wir die graphische Darstellung zur Hülfe nehmen. [1]) Tragen wir in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die p als Ordinaten, die v als Abscissen ein, indem wir die durch die Gasgleichung $pv = RT$ gegebenen Werte benutzen, so erhalten wir nachstehende Kurve, die die Gestalt einer rechtwinkligen Hyperbel hat; denn die Gleichung einer solchen Hyperbel wird dargestellt durch $x \cdot y =$ konstant, wo x und y die rechtwinkligen Koordinaten sind.

Gehören zu dem Punkt α auf der Hyperbel die Werte p und v, zu dem Punkt β die Werte p_1 und v_1, und führen wir isotherm ein Gas von α nach β, so wird der Wert für die vom Gase geleistete Arbeit ausgedrückt durch den Flächeninhalt des Vierseits α, β, γ, δ, und zwar direkt in $g \cdot cm$, wenn p in g, v in cm gegeben sind. Auf elementarem Wege können wir angenähert zur Kenntnis dieser Grösse auf folgende Weise kommen. Wir denken uns ausgehend von Punkt α das Gas zu dem sehr nahen Punkt α' gebracht, zu dem p' und v' gehören. Der Inhalt des Flächenstücks $\alpha\ \alpha'\ \delta'\ \delta$ giebt uns dann die zu gewinnende Arbeit an, und diese ist nahe $\frac{p + p'}{2}(v - v')$. Fahren wir in dieser Weise fort, so erhalten wir das Flächenstück α, β, γ, δ als Summe sehr vieler kleiner Flächenstücke und die diesem Flächenstück entsprechende Arbeit als Summe der vielen kleinen Arbeitsbeträge. Der genaue Ausdruck für die Arbeit ist auf

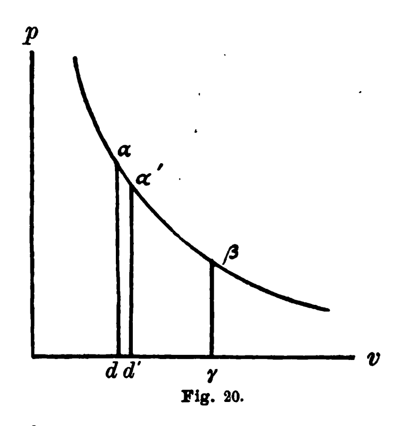


Fig. 20.

[1]) Ostwald, Grundriss d. Allgem. Chemie. S. 71.

elementarem Wege nicht zu finden, er hat, wie oben abgeleitet, den Wert

$$\frac{RT}{0,4343} \log \frac{p}{p_1}.$$

Wir ersehen aus der Formel, dass die zu gewinnende Arbeit proportional der absoluten Temperatur ist, und ferner, dass es nicht auf die absoluten Werte der Drucke bezw. Volumina, sondern nur auf das beiderseitige Verhältnis ankommt. Der Betrag der Arbeit ist demnach z. B. derselbe, gleichgültig, ob das Gas von 10 Atmosphärendruck auf 1 oder von 1 Atmosphärendruck auf $\frac{1}{10}$ Atmosphärendruck übergeht.

Es sei noch daran erinnert, dass, wenn wir A in mittleren Gramm-Kalorien haben wollen, $R = 1,96$, wenn wir es in Gramm-Centimeter ausdrücken wollen, $R = 84\,700$ zu setzen ist.

Dehnt sich also ein Gas derart aus, dass sein Druck auf $\frac{1}{100}$ sinkt bezw. sein Volum auf das Hundertfache steigt, so kann bei $T = 290^0$ (17^0 C.) folgende maximale Arbeit dabei gewonnen werden:

$$A \begin{cases} = \dfrac{1,96 \cdot 290}{0,4343} \log \dfrac{100}{1}\ g\text{-cal} = 2617\ g\text{-cal.} \\[2ex] = \dfrac{84\,700 \cdot 290}{0,4343} \log \dfrac{100}{1}\ gcm = 113\,120\ gcm. \end{cases}$$

Erwähnt sei ferner, dass die Arbeit, die wir bei der isothermen Ausdehnung eines Gases gewinnen, nicht etwa der inneren Energie des Gases entnommen wird, sondern es wird der Umgebung die entsprechende Wärmemenge entzogen. Das Gas spielt also nur den Vermittler für die Umsetzung von Wärme in Arbeit (S. 3).

Wir sind jetzt im Stande, den vorhin erwähnten Kreisprozess auszuführen und die dabei ins Spiel kommenden Arbeitsgrössen bezw. Wärmemengen zu berechnen.[1])

[1]) Ich gebe die Beweisführung ähnlich wie sie Nernst in seiner Theoretischen Chemie dargelegt hat. Ist sie auch nicht mathematisch genau, so hat sie doch den Vorzug der Einfachheit und Durchsichtigkeit, auf die es hier in erster Linie ankommt.

Zuerst komprimieren wir eine Grammmolekel eines Gases vom Druck p_1, bei der Temperatur T umkehrbar zum Druck p. Dabei muss die Arbeit

$$A = RT \ln \frac{p}{p_1}$$

verbraucht werden. Diese Arbeit setzt sich in Wärme um, die sich der Umgebung mitteilt, und die entstandene Wärmemenge hat nach dem ersten Hauptsatz den gleichen Betrag wie die geleistete Arbeit:

$$W = RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Nun denken wir uns die Temperatur um dT erhöht; die hierbei vom Gase aufgenommene Wärmemenge können wir als zu gering ausser Betracht lassen (übrigens wird der gleiche Betrag späterhin wieder abgegeben); dabei steigt der Druck bei konstantem Volum um dp. Dehnt sich das Gas jetzt bei der Temperatur $T + dT$ bis zum Druck p_1 wiederum aus, so muss die Arbeit

$$A_1 = R\,(T + dT) \ln \frac{p + dp}{p_1}$$

geliefert werden. Da dp unendlich klein ist, können wir der Einfachheit halber schreiben

$$A_1 = R\,(T + dT) \ln \frac{p}{p_1} = RT \ln \frac{p}{p_1} + R dT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Die gleiche Wärmemenge ist der Umgebung entzogen worden:

$$W_1 = R\,(T + dT) \ln \frac{p}{p_1} = RT \ln \frac{p}{p_1} + R dT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Kühlen wir hierauf auf die Temperatur T ab, wobei wiederum die abgegebene Wärmemenge, sowie die bei konstantem Volum eintretende Druckänderung ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt werden können, so sind wir in den Anfangszustand zurückgelangt.

Betrachten wir das Gesamtergebnis, so finden wir, dass wir die Arbeit

$$A_1 - A = R dT \ln \frac{p}{p_1} = W \frac{dT}{T}$$

gewonnen haben. Die äquivalente Wärmemenge

$$W_1 - W = R\,dT \ln \frac{p}{p_1} = W \frac{dT}{T}$$

ist demnach in Arbeit umgesetzt worden, gleichzeitig aber die Wärmemenge

$$RT \ln \frac{p}{p_1}$$

bei der Temperatur $T + dT$ verschwunden und bei der Temperatur T wieder erhalten worden. Mit anderen Worten: Beim Fall der Wärmemenge $RT \ln \frac{p}{p_1} = W$ von $T + dT$ auf T ist die Wärmemenge

$$W \frac{dT}{T}$$

in Arbeit umgesetzt worden.

Dies Resultat gilt ganz allgemein. Stets wenn eine beliebige Wärmemenge x von einer höheren auf eine niedrigere Temperatur gebracht wird, kann höchstens gleichzeitig in Arbeit umgesetzt werden die Menge

$$x \frac{dT}{T},$$

wo dT die Temperaturdifferenz bedeutet.

Zum besseren Verständnis dürfte vielleicht folgende Bemerkung von Nutzen sein. Der Übergang von Wärme von höherer Temperatur in solche von niedrigerer Temperatur ist in Parallele zu stellen mit der Transformation elektrischer Energie von hoher Spannung in solche von geringerer Spannung. $e \cdot n$ kann ich transformieren in $2\,e \cdot \frac{n}{2}$. Die Gesamtmenge der Energie bleibt bei der Transformation ungeändert, nur die beiden Faktoren der Energie ändern ihren Wert im umgekehrten Verhältnis. Die Temperatur T ist der Intensitätsfaktor der Wärmeenergie (Q), demnach $Q = x \cdot T$, wo x den unbekannten Kapazitätsfaktor ausmacht; da $x = \frac{Q}{T}$, erhält man für $Q = \frac{Q}{T} \cdot T$. Wärme von $T = 100^0$ kann ich schreiben : $\frac{Q}{100^0} \cdot 100^0$; Wärme von $T = 50^0 : \frac{Q}{50^0} \cdot 50^0$. Der Kapazitätsfaktor hat den doppelten

Wert bekommen, während der Intensitätsfaktor auf den halben zurückgegangen ist. $\frac{Q}{T}$ nennt man die Entropie, und wir sehen, dass ihr Wert wächst, je niedriger T wird. Die Entropie strebt einem Maximum zu.

Der Unterschied zwischen der Wärme und den frei verwandelbaren Energien besteht darin, dass bei letzteren eine Transformation in der einen oder anderen Richtung theoretisch gesprochen ohne Aufwand von Arbeit möglich ist, bei ersterer eine Umwandlung von niedrigerer in höhere Temperatur nur unter einem Verbrauch von Arbeit geschieht.

Wir wollen jetzt die eben gewonnene Erfahrung auf die umkehrbaren galvanischen Elemente anwenden. Wenn sich bei diesen die Wärmetönungen der sich im Element abspielenden Reaktionen vollkommen in elektrische Energie umsetzten, so würden wir, wenn wir das Element, dessen innerer Widerstand Null sein soll, in ein Kalorimeter setzten, keine Wärmetönung in diesem wahrnehmen können, weil ja genau ebensoviel Energie, als geliefert wird, draussen im Stromkreise als elektrische Energie, die in Arbeit umgesetzt werden mag, verbraucht wird. In der That besteht diese einfache Beziehung meistens nicht, und deswegen nehmen wir im Kalorimeter eine Wärmetönung wahr.

Denken wir uns bei der Temperatur T ein umkehrbares Element von der elektromotorischen Kraft π und lassen die Elektrizitätsmenge 96 540 Coulomb $= \varepsilon_0$ hindurchgehen, so beträgt die in maximo vom Elemente gelieferte elektrische Energie $\varepsilon_0 \pi$. Die Summe der zugehörigen Reaktionswärmen sei Q. Das Element arbeite unter Wärmeabsorption; die absorbierte Menge muss dann nach dem ersten Hauptsatz den Betrag $\varepsilon_0 \pi - Q$ haben. Die Temperatur werde auf dT erhöht und ε_0 in der entgegengesetzten Richtung durchgeschickt bei der veränderten elektromotorischen Kraft $\pi + d\pi$. Dabei muss die Arbeit $\varepsilon_0 (\pi + d\pi)$ aufgewendet werden. Die zugehörige Summe der Reaktionswärmen, die bei dem rückwärts geleiteten Vorgang jetzt verbraucht werden, hat sich nur wenig geändert und ist mit Vernachlässigung dieser Änderung Q. Die Wärmeentwickelung im Element ist nun gleich der Differenz der aufgewendeten elektrischen Energie und der für den chemischen Vorgang verbrauchten Wärme, also gleich $\varepsilon_0 \pi + \varepsilon_0 d\pi - Q$.

Bringen wir hierauf das Element auf die Temperatur T, so ist es in den Anfangszustand zurückgekehrt.

Zusammengefasst ist bei diesem Kreisprozess die Arbeit $\varepsilon_0 d\pi$ geleistet worden und demnach die äquivalente Wärmemenge $\varepsilon_0 d\pi$ entstanden. Bei der Temperatur T haben wir die Wärmemenge $\varepsilon_0 \pi - Q$ verloren, bei der Temperatur $T + dT$ die Wärmemenge $\varepsilon_0 \pi + \varepsilon_0 d\pi - Q$ erhalten. Da $\varepsilon_0 d\pi$ aus geleisteter Arbeit stammt, so ist die Wärmemenge $\varepsilon_0 \pi - Q$ von der Temperatur T auf $T + dT$ gehoben worden. Umgekehrt muss natürlich, um die Wärmemenge $\varepsilon_0 d\pi$ in Arbeit zu verwandeln, die Wärmemenge $\varepsilon_0 \pi - Q$ von $T + dT$ auf T fallen. Deshalb gilt nach Seite 112:

$$\varepsilon_0 d\pi = (\varepsilon_0 \pi - Q) \frac{dT}{T} \qquad (1)$$

$$\varepsilon_0 \pi - Q = \varepsilon_0 T \cdot \frac{d\pi}{dT} \qquad (2)$$

$$\pi = \frac{Q}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT}. \qquad (3)$$

Da wir Q aus den thermochemischen Daten kennen (die Zahlen gelten stets pro Grammäquivalent bez. -Molekel; die austretenden Wärmemengen werden positiv gerechnet) oder bestimmen können, so sind wir im Stande, mit Hülfe des experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten, d. h. der Änderung der elektromotorischen Kraft dividiert durch das zugehörige Temperaturintervall, die maximale vom Element zu gewinnende elektrische Energie oder seine elektromotorische Kraft zu berechnen.

Ist der Temperaturkoeffizient positiv, d. h. steigt die elektromotorische Kraft mit der Temperatur, so ist nach (2) $\varepsilon \pi$ grösser als Q: Das Element kühlt sich bei seiner Bethätigung ab und nimmt Wärme aus der Umgebung auf. Ist der Temperaturkoeffizient dagegen negativ, so ist $\varepsilon_0 \pi$ kleiner als Q, und das Element erwärmt sich. Ist endlich der Temperaturkoeffizient Null, so wird die Reaktionswärme glatt in elektrische Energie umgesetzt, und das Element selbst zeigt keine Wärmetönung. Letzteren Fall fanden wir angenähert beim Daniell-Element realisiert.

Es mag hier nochmals hervorgehoben werden, dass die Wärmetönungen der chemischen Reaktionen keinen strengen

Massstab für die bei einem umkehrbaren Element zu gewinnende elektrische Energie liefern, dass sie uns aber in verhältnismässig vielen Fällen angenähert eine Schätzung für die elektrische Energie geben, wie die Erfahrung gezeigt hat.

Obige v. Helmholtz'sche Formel ist von Chapski und Gockel einer mehr qualitativen, von Jahn[1]) einer quantitativen Prüfung unterworfen und bestätigt gefunden worden. Einzelne scheinbare Ausnahmen beruhten, wie später Nernst nachwies, auf falsch angenommenen Werten für die Bildungswärmen von Quecksilberverbindungen.

Zur Erläuterung gebe ich einige der von Jahn gefundenen Werte:

	El. Kr. bei 0° in Volt	Änderung der El. Kr. pro 1° $= \frac{d\pi}{dT}$.	Elektr. Energie in cal.	Re-aktions-wärme in cal.	Wärmetönung im Element	
					berechnet	gefunden
Cu, $CuSO_4 + 100\,H_2O$, $ZnSO_4 + 100\,H_2O$, Zn.	1,0962	+0,000034	50526	50110	— 428	— 416
Ag, AgCl, $ZnCl_2 + 100\,H_2O$, Zn.	1,0306	—0,000409	47506	52170	+5148	+4660
Ag, $AgNO_3 + 100\,H_2O$, $Pb(NO_3)_2 + 100\,H_2O$, Pb.	0,932		42980	50870	+7890	+7950
Ag, $AgNO_3 + 100\,H_2O$, $Cu(NO_3)_2 + 100\,H_2O$, Cu.	0,458		21120	30040	+8920	+8920

Die in Kalorien ausgedrückten Zahlen gelten für 2 Grammäquivalente.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen der direkt im Kalorimeter beobachteten Wärmetönung des Elementes und der als Differenz zwischen der vom Strome gelieferten elektrischen Energie und der zugehörigen Reaktionswärme berechneten in allen Fällen befriedigend.

Es ist vielleicht noch nötig ein Wort über die Art zu sagen, wie man die elektrische Energie bestimmen kann. Dies kann z. B. in der Weise geschehen, dass man das Element durch einen grossen äusseren Widerstand schliesst, gegen den der innere Widerstand des Elementes selbst ganz verschwindet.

[1]) Wied. Ann. 28, 21 und 491. 1886.

Dann lässt man die elektrische Energie sich in Wärme umsetzen; die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ist nach dem Joule'schen Gesetz (S. 14) $= WJ^2$, wo W den Widerstand, J die Stromstärke bedeutet. Durch Messung der Stromstärke erfährt man also bei bekanntem Widerstand die in der Zeiteinheit vom Element gelieferte elektrische Energie und kann dann leicht berechnen, welche Energie geliefert wird, wenn 96540 oder die doppelte Anzahl Coulomb durch den Querschnitt gegangen sind, d. h. wenn ein oder zwei Äquivalente der im Element vorhandenen Stoffe sich umgesetzt haben. Da der innere Widerstand des Elementes selbst ganz verschwindend gegen den äusseren ist, ist der auf das Element entfallende Anteil der Joule'schen Wärme äusserst gering und kann ausser Betracht bleiben. Die im Kalorimeter gemessene Wärmetönung des Elementes hat natürlich mit dieser Joule'schen Wärme, die mir nur das Mass für die elektrische Energie abgiebt, nichts zu thun, sie ist gleich der Differenz der Joule'schen Wärme und der Reaktionswärme der sich im Element abspielenden Prozesse.

Die vorhin abgeleitete Formel ermöglicht es uns, die elektromotorische Kraft einer Kette aus der Kenntnis der Reaktionswärme und des Temperaturkoeffizienten zu berechnen. Dies ist jedoch nicht der einzige Weg, den wir gehen können; wir gelangen heutzutage noch auf andere Art zur Kenntnis von elektromotorischen Kräften umkehrbarer Ketten. Die Andeutung dazu ist bereits auf Seite 106 gegeben.

Bevor wir zu dieser Berechnung übergehen, wollen wir uns jedoch erst über den von Nernst[1]) eingeführten Begriff der »elektrolytischen Lösungstension«, wofür wir mit Ostwald besser elektrolytischer Lösungsdruck sagen, Klarheit verschaffen.

Elektrolytischer Lösungsdruck. Der Ausdruck »Dampfdruck eines Körpers« ist einem jeden geläufig. Wir verstehen darunter das Bestreben eines Stoffes, in den Dampfzustand überzugehen. Lassen wir z. B. Wasser bei bestimmter Temperatur in einem langen cylindrischen Gefäss verdampfen, in dem über dem Wasser ein luftdicht schliessender Stempel gleiten kann, so wird, wenn auf dem Stempel ein geringerer

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 129. 1889.

Druck lastet, als der Dampfdruck des Wassers, der Stempel sich nach aussen bewegen und mehr Wasser in Dampf übergehen. Erst bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird Gleichgewicht eintreten, der Stempel wird jetzt (nach Herstellung des Gleichgewichts zwischen Wasser und Dampf) in jede beliebige Lage gebracht in dieser verharren. Wird der Druck nur ein wenig erhöht, so wird der ganze Dampf in Wasser verwandelt, wird er nur ein wenig erniedrigt, so wird alles Wasser in Dampf verwandelt. Die im Gleichgewichtszustande vorhandene Belastung des Stempels giebt mir den Wert für den Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur.

In derselben Weise wie vom Dampfdruck sprechen wir von dem »Lösungsdruck« eines Stoffes; wir verstehen darunter das Bestreben eines Stoffes, z. B. des Zuckers, in den gelösten Zustand überzugehen, und wir können diesen Druck in derselben Weise messen wie den Dampfdruck. Wir brauchen uns dazu nur nachstehender Vorrichtung zu bedienen. Am Boden eines Gefässes liege der feste Körper *A* im Überschuss, darüber stehe die gesättigte Lösung *B* und in *C* befinde sich reines Wasser. *s* stelle einen halbdurchlässigen, d. h. einen nur für Wasser, nicht für den gelösten Stoff durchlässigen Stempel vor. Wird *s* belastet, so kommt es auf die Grösse dieser Belastung an, ob sich der Stempel und in welcher Richtung er sich bewegen wird. Ist die Belastung geringer als der von den gelösten Teilchen herrührende Druck, der »osmotische Druck«, so wird *s* in die Höhe gehen, Wasser wird durch den Stempel dringen, die Lösung *B* dadurch verdünnt werden und somit frische Substanz *A* auflösen. Ist sie grösser, so wird *s* sinken, Wasser aus *B* nach *C* herübertreten, die Lösung *B* dadurch übersättigt werden und demnach den festen Stoff *A* ausscheiden. Nur bei einer einzigen Belastung wird Gleichgewicht stattfinden und der Stempel in jeder Lage verharren. Die Verhältnisse liegen hier, wie ersichtlich, ganz analog wie für den Dampfdruck des Wassers, und die Grösse der beim Gleichgewicht vorhandenen Belastung giebt mir auch hier direkt den »Lösungsdruck« des Stoffes bei der jeweiligen Temperatur.

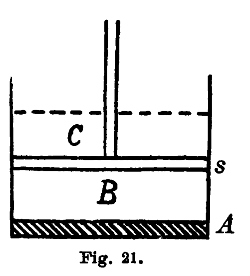


Fig. 21.

Wie aus diesen Auseinandersetzungen ersichtlich, verstehen wir also, um es zu wiederholen, unter dem Dampfdruck des Wassers den Druck, den der im Gleichgewicht mit dem flüssigen Wasser befindliche Dampf, der »gesättigte Dampf«, ausübt, und unter dem »Lösungsdruck« eines Stoffes den osmotischen Druck, den die im Gleichgewicht mit dem Stoff befindliche Lösung, die »gesättigte Lösung«, ausübt.

Dieselbe Vorstellung kann man schliesslich auf den Übergang von Stoffen, in erster Linie von Elementen und speziell Metallen, in den Ionenzustand übertragen. Wasserstoff und die Metalle sind nur fähig, positive Ionen zu liefern, Chlor, Brom, Jod u. s. w. können wiederum nur negative geben. Zur Bestimmung der Grösse des »elektrolytischen Lösungsdruckes« gelangen wir nun genau auf die gleiche Weise wie wir zum gewöhnlichen Lösungsdruck gelangt sind. Wir denken uns den Stoff in Berührung mit Wasser, das mit den betreffenden Ionen gesättigt ist, und darüber einen für die Ionen undurchlässigen Stempel, der die gesättigte Lösung vom Wasser trennt. Nur bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird dem osmotischen Druck der Ionen das Gleichgewicht gehalten werden, und keine Ionen werden aus dem Stoff in die Lösung eintreten oder aus der Lösung heraustreten können, und diese Belastung stellt den Wert für den »elektrolytischen Lösungsdruck« vor; letzterer wird allgemein mit P bezeichnet und also ausgedrückt durch den gleich grossen entgegen wirkenden osmotischen Druck der Ionen.

In Wirklichkeit ist der letzte Fall in der angegebenen Weise nicht durchführbar, da positive und negative Ionen allein niemals in beträchtlicher Menge auftreten können; dies kann uns jedoch für die Erläuterung des obigen Begriffes gleichgültig sein.

Wir wollen nun weiter sehen, wie wir uns das Zustandekommen einer Potentialdifferenz bei der Berührung von festem Stoff und Flüssigkeit vorzustellen haben. Tauchen wir ein Metall in reines Wasser, so werden in Folge des »elektrolytischen Lösungsdruckes« einige Metallionen entstehen; dadurch wird gleichzeitig das Metall negativ elektrisch, da bei Entstehung von elektrischer Energie beide Arten von Elektrizität gleichzeitig entstehen müssen. Die Lösung wird demnach positiv, das Metall negativ elektrisch, es bildet sich an der Berührungs-

stelle eine sogenannte elektrische Doppelschicht aus; die mit positiver Ladung in die Lösung gesandten Ionen und das negative Metall ziehen einander an, oder mit anderen Worten, es entsteht eine Potentialdifferenz. Der »Lösungsdruck« ist nun bestrebt immer mehr Ionen in die Lösung zu treiben, die elektrostatische Anziehung der Doppelschicht wirkt dem entgegen, und es wird offenbar Gleichgewicht eintreten, wenn beide entgegenwirkende Grössen einander gleich sind. Da an den Ionen grosse Elektrizitätsmengen haften, tritt dieser Gleichgewichtszustand schon ein, nachdem eine unwägbare Menge Ionen in das Wasser übergetreten ist. Wenn wir es mit reinem Wasser zu thun haben, wird also die Stärke der Doppelschicht oder der Potentialdifferenz nur von der Grösse des Lösungsdruckes bestimmt sein. Haben wir jedoch ein Metall in der Lösung eines seiner Salze, so haben wir hierin Metallionen. Der osmotische Druck dieser Jonen widersetzt sich dem Eintreten neuer gleichartiger Jonen, und es kann hier der Fall eintreten, dass der osmotische Druck der Metallionen gerade dem elektrolytischen Lösungsdruck das Gleichgewicht hält; dann wird das Metall keine Ionen aussenden, es wird sich auch nicht elektrisch laden, kurz es wird sich unter diesen Umständen keine Doppelschicht ausbilden. Auf die Natur der negativen Ionen kommt es nicht an, die spielen weiter keine Rolle.

Hat der osmotische Druck der Metallionen einen anderen Wert, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem der Lösungsdruck grösser oder kleiner ist als der erstere. Im ersten Fall werden wie bei reinem Wasser Ionen aus dem Metall in die Lösung treten, und es wird sich eine elektrische Doppelschicht ausbilden. Doch wird die letztere nicht so gross sein wie bei reinem Wasser, es werden nicht soviel Ionen in die Lösung treten können, weil der osmotische Druck der in der Lösung bereits vorhandenen Metallionen dem elektrolytischen Lösungsdruck schon entgegenwirkt.

Im anderen Fall werden Ionen aus der Lösung heraustreten, sich auf dem Metall als Metall niederschlagen und ihre positive Elektrizität an das Metall abgeben. Dadurch wird letzteres positiv geladen, die Lösung, die vorher gleichviel positive und negative Ionen enthielt, wird negativ elektrisch, es bildet sich wiederum eine elektrische Doppelschicht aus,

deren Anziehung dem zuerst übermächtigen osmotischen Druck entgegenwirkt und sich zum elektrolytischen Lösungsdruck addiert. Dies geht so lange vor sich, bis Gleichgewicht vorhanden ist. Auch hier sind die Mengen Ionen, die sich unelektrisch niederschlagen, unwägbar, und die Stärke der elektrischen Doppelschicht und der durch sie bedingten elektrostatischen Anziehung ist naturgemäss abhängig von dem osmotischen Druck der in der Lösung befindlichen Metallionen.

Wir haben also zusammengefasst drei Fälle zu unterscheiden.

Ist $$P = p,$$

wo p den osmotischen Druck der betreffenden Metallionen bedeutet, so herrscht Gleichgewicht, und keine Doppelschicht und Potentialdifferenz ist vorhanden.

Ist $$P > p,$$

so ist das Metall negativ elektrisch geladen und die Lösung positiv; die elektrostatische Anziehung wirkt dem Lösungsdruck entgegen.

Ist endlich $$P < p,$$

so ist das Metall positiv elektrisch und die Lösung negativ elektrisch geladen. Die elektrostatische Anziehung wirkt im Sinne des Lösungsdruckes.

Wenn wir nun die thatsächlichen Verhältnisse betrachten, so finden wir, wie später ersichtlich wird, dass die sogenannten unedlen Metalle, die Alkalimetalle u. s. w. bis zum Zink, Kadmium, Kobalt, Nickel und Eisen sich in den Lösungen ihrer Salze stets negativ laden. Dies bedeutet, dass ihr Lösungsdruck einen so hohen Wert hat, dass wir wegen der beschränkten Löslichkeit der Salze niemals den osmotischen Druck der Metallionen so hoch treiben können, dass er dem Lösungsdruck das Gleichgewicht hält. Bei den edlen Metallen Silber, Quecksilber u. s. w. finden wir gewöhnlich das Metall positiv geladen in der Lösung eines seiner Salze. Hier ist der Lösungsdruck des Metalles gering; nur wenn wir sehr ionenarme Lösungen nehmen, ihren osmotischen Druck also bis auf eine

ganz geringe Grösse vermindern, können wir auch diese Metalle negativ geladen bekommen.

Haben wir einen Stoff, der negative Ionen liefert, z. B. Chlor, so herrscht vollkommene Analogie. Ist der osmotische Druck der Chlorionen grösser als der elektrolytische Lösungsdruck, so werden Chlorionen in den Zustand des gewöhnlichen Chlors übergehen, und die »Chlorelektrode« wird negativ elektrisch; im anderen Fall ladet sie sich positiv elektrisch. In Wirklichkeit haben, so viel wir wissen, alle negative Ionen liefernden Stoffe einen hohen Lösungsdruck.

Wir haben bisher von dem elektrolytischen Lösungsdruck eines Stoffes gesprochen, als ob er eine konstante Grösse vorstelle. Er ist jedoch, ebenso wie Dampfdruck und gewöhnlicher Lösungsdruck, nur unter bestimmten Umständen konstant: nur wenn Temperatur und Konzentration des in Frage kommenden Stoffes ungeändert bleiben.

Dass der Dampfdruck des Wassers mit der Temperatur stark wechselt, ist allgemein bekannt; weniger bekannt dürfte es sein, dass er auch von der Konzentration des Wassers abhängt und zwar mit steigender Konzentration grösser wird. Ich erinnere zuerst daran, dass, wenn zwei Gefässe mit Wasser in einem geschlossenen Raume ungleich hoch stehen, das Wasser aus dem höher stehenden Gefäss allmählich in das niedriger stehende überdestilliert. Denn das Wasser im ersten Gefäss befindet sich mit dem darüberstehenden Wasserdampf im Gleichgewicht, auf das Wasser im zweiten Gefäss drückt aber ausserdem noch das Gewicht der Wasserdampfsäule von der Höhe h, wenn h die Höhendifferenz der beiden Gefässe ist. Dieser Gesamtdruck ist grösser als dem Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und Dampf entspricht, deswegen erfolgt hier Kondensation. Dadurch wird wieder der Gleichgewichtszustand für das im oberen Gefäss befindliche Wasser gestört, letzteres verdampft z. T. und sofort, bis alles Wasser sich im unteren Gefäss angesammelt hat.

In umstehender Figur[1]) befinde sich in F reines Wasser, in L irgend eine Lösung, die durch eine halbdurchlässige Membran vom reinen Wasser getrennt sei. Beide Flüssigkeiten seien mit einander osmotisch im Gleichgewicht. Dann muss

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 3, 115. 1889.

der Dampfdruck an der Oberfläche der Lösung (p_1) kleiner sein als der Dampfdruck des Wassers in F (p), und zwar muss sein $p_1 + x = p$, wo x das Gewicht der Wasserdampfsäule darstellt, deren Höhe gleich der Niveaudifferenz der beiden Flüssigkeiten ist. Lägen die Verhältnisse anders, so würde Wasser von der einen Oberfläche zur anderen überdestillieren, dadurch würde das osmotische Gleichgewicht gestört; es würde Wasser durch die halbdurchlässige Membran in einer Richtung hindurchgehen, um den früheren osmotischen Gleichgewichtszustand wieder herzustellen u. s. w., kurz wir würden einen dauernden Kreisprozess bekommen, bei dem wir in unbegrenzter Menge Wärme bei konstanter Temperatur der Umgebung in Arbeit verwandeln könnten (bei der Destillation des Wasserdampfes), und dies ist nach dem zweiten Hauptsatz der Energetik unmöglich.

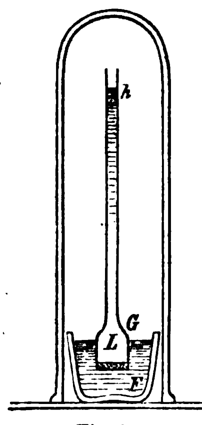


Fig. 22.

Schliesse ich das Steigrohr oben durch eine Membran, die nur für Wasserdampf durchlässig sein soll, und bringe zwischen diese Membran und die Flüssigkeitsoberfläche eine gewisse Gasmenge, die unlöslich in der Flüssigkeit sein soll, so wird diese einen Druck ausüben. Die Oberfläche wird sinken müssen. Wiederum muss die Bedingung für das Gleichgewicht lauten, dass der Dampfdruck an der Oberfläche der Lösung p_1' vermehrt um den Druck der Wasserdampfsäule h', deren Höhe der Differenz der beiden Niveaus gleich ist, den Druckwert des reinen Wassers ausmacht. Nun ist p gleich geblieben, h' ist kleiner als h, demnach muss p_1' grösser als p_1 sein, d. h. die »gedrückte« Oberfläche, an der das Wasser in grösserer Konzentration vorhanden ist, hat einen grösseren Dampfdruck, als wenn das Wasser unter geringerem äusseren Druck steht. Die Zunahme des Dampfdruckes wird offenbar dem auf der Oberfläche lastenden Druck proportional sein.[1])

---

[1]) Letztere Überlegungen sind von Des Coudres und dem Verfasser gemeinsam angestellt worden, bevor die den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit von Schiller (Wied. Ann. 53, 396. 1894) erschien. Sich daran anschliessende Experimente sind äusserer Verhältnisse wegen nicht zum Abschluss gekommen.

Auch von dem gewöhnlichen Lösungsdruck wissen wir, dass die Konzentration des Stoffes eine grosse Rolle spielt. Dies beweist das Henry'sche Gesetz, nach dem die Löslichkeit eines Gases in hohem Masse vom Druck, d. i. von seiner Konzentration, abhängig ist, sie ist nahezu letzterer proportional, Löslichkeit und Lösungsdruck sind aber sich deckende Begriffe.

Was von dem Dampfdruck und dem »Lösungsdruck« gesagt ist, lässt sich nun ganz auf den »elektrolytischen Lösungsdruck« übertragen, und wir werden Ketten kennen lernen, die eine gewisse elektromotorische Kraft besitzen, welche nur von den verschiedenen Konzentrationen der aus gleichem Material bestehenden, die Ionen liefernden Stoffe herrührt. Von festen Stoffen freilich kennen wir für gewöhnlich nur einen Konzentrationszustand, und demgemäss haben diese einen einzigen bestimmten elektrolytischen Lösungsdruck. Dass aber auch hier unter besonderen Umständen Konzentrationsverschiedenheiten auftreten können, davon kann erst später die Rede sein.

Auch mit der Temperatur ist der elektrolytische Lösungsdruck veränderlich.

Berechnung von Potentialdifferenzen mit Hülfe des elektrolytischen Lösungsdruckes. Die Potentialdifferenz, die an einer Elektrode mit dem elektrolytischen Lösungsdruck P auftritt, wenn diese in Berührung ist mit einer Lösung, in der der osmotische Druck der zugehörigen Ionen p ist, lässt sich leicht berechnen. Ich will noch bemerken, dass nur der Druck der »zugehörigen« Ionen, z. B. wenn es sich um Zink handelt, nur der der Zinkionen, in Betracht kommt. Berechnen wir die Arbeit, die wir in maximo auf osmotischem Wege gewinnen können, und setzen sie der auf elektrischem Wege zu gewinnenden gleich.

Wenn ein einwertiger Stoff von dem Lösungsdruck P in Ionen vom osmotischen Druck p übergeführt werden soll, so ist die maximale dabei zu gewinnende Arbeit gleich der, die beim Übergang von Ionen von dem osmotischen Druck P unter den Druck p erhalten werden kann. Mit der Umwandelung eines Stoffes von dem Lösungsdruck P in Ionen vom osmotischen Druck P ist, da stets Gleichgewicht vorhanden sein soll, keine Arbeitsleistung verknüpft. Da nun die Gasgesetze für

die (verdünnten) Lösungen gelten, so berechnen sich hier die Arbeitsbeträge in der gleichen Weise wie für die Gase, wenn statt des Gasdruckes der osmotische Druck eingeführt wird. Demgemäss ist die osmotische Arbeit für eine Grammmolekel

$$RT \ln \frac{P}{p}.$$

Die elektrische Arbeit ist $\varepsilon_0 \pi$, wenn π den Potentialsprung zwischen Elektrode und Flüssigkeit vorstellt, also

$$\varepsilon_0 \pi = RT \ln \frac{P}{p}$$

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p}.$$

π wird gleich Null, wenn $P = p$ wird, was mit unseren früheren Betrachtungen, nach denen in diesem Fall keine Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt herrschen darf, übereinstimmt.

Da es sich um den Übergang eines Grammions handelt, ist ε_0, falls das Ion einwertig ist, gleich 96540 Coulomb. Wir müssen beide Energien in den gleichen Einheiten ausdrücken. Nach Seite 14 ist 4,24 das elektrische Wärmeäquivalent. R ist $= 1,96$ cal. Demnach muss die rechte Seite der Gleichung, die nur Kalorien liefert, mit 4,24 multipliziert werden, um sie auch in elektrischen Einheiten zu erhalten

$$96540 \times \pi \text{ (in Volt)} = \frac{4,24 \cdot 1,96}{0,4343} T \log \frac{P}{p}.$$

Nehmen wir Zimmertemperatur (17° C.), so ist $T = 290$ und

$$\pi = \frac{1,96 \cdot 290 \cdot 4,24}{0,4343 \cdot 96540} \log \frac{P}{p} \text{ Volt} = 0,0575 \log \frac{P}{p} \text{ Volt}.$$

Ist das Ion nicht einwertig, sondern mehrwertig, so werden $n_e \cdot 96540$ transportiert, wo n_e die Wertigkeit bedeutet, und es ist

$$\pi = \frac{0,0575}{n_e} \log \frac{P}{p} \text{ Volt}.$$

Diese Gleichung ist für die Theorie der umkehrbaren Ketten fundamental.

Wenn wir eine galvanische Kette aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten betrachten, z. B. das Daniell-Element: Zink, Zinksulfat, Kupfersulfat, Kupfer, so haben wir vier Stellen, an denen Potentialdifferenzen vorhanden sind:

1. An der Berührungsstelle der beiden Metalle.
2. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten.
3. und 4. An der Berührungsstelle der beiden Elektroden mit den Flüssigkeiten.

Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Metalle können wir als zu gering fast stets ausser Betracht lassen, häufig auch die an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende; wir werden diese Grössen bald berechnen lernen. Vorläufig wollen wir nur die an den Berührungsstellen der Elektroden mit den Flüssigkeiten vorhandenen in Rechnung ziehen. Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich aus diesen beiden Grössen zusammen und ist demnach bei 17° C.

$$\pi = \frac{0{,}0575}{n_e} \log \frac{P}{p} - \frac{0{,}0575}{n_e'} \log \frac{P'}{p'},$$

wo P den elektrolytischen Lösungsdruck des einen Stoffes, p und n_e den osmotischen Druck und die Wertigkeit der zugehörigen Ionen, P', p', n_e' das Gleiche in Bezug auf den anderen Stoff bedeuten. Das Minuszeichen rührt daher, dass die einen Ionen in die Lösung hereintreten, während gleichzeitig die anderen die Lösung verlassen; die Zinkionen entstehen, und gleichzeitig werden ebenso viel Kupferionen an der anderen Elektrode ausgeschieden; stets müssen ja gleich viel positive und negative Ionen in der Lösung vorhanden sein.

Wir wollen jetzt zur Betrachtung spezieller Fälle übergehen.

Konzentrationsketten.

1. Verschiedene Konzentrationen der die Ionen liefernden Stoffe.

a. Denken wir uns eine Kette gebildet aus zwei verschieden konzentrierten verdünnten Amalgamen desselben Metalls, z. B. von Zink, und einem Elektrolyten, der das Salz des das Amalgam

bildenden Stoffes ist, in diesem Fall etwa einer Lösung von Zinksulfat, so wird die elektromotorische Kraft dieser Kette nach dem vorigen bei der Temperatur T sein

$$\pi = \frac{0,000198}{2} T \log \frac{P}{p} - \frac{0,000198}{2} T \log \frac{P'}{p}.$$

Da p, die Konzentration der Zinkionen, in beiden Fällen den gleichen Wert hat, vereinfacht sich der Ausdruck:

$$\pi = \frac{0,000198}{2} T \log \frac{P}{P'}.$$

P und P' sind die elektrolytischen Lösungsdrucke des Zinkes in der konzentrierteren und des Zinkes in der verdünnteren Lösung. Die verdünnten Amalgame können wir ansehen als Lösungen, Quecksilber ist das Lösungsmittel und Zink der gelöste Stoff. Dem Zink kommt dann wie jedem gelösten Stoff ein bestimmter osmotischer Druck zu, der, da die Lösungen verschieden konzentriert sind, in beiden verschieden gross ist. Wir machen weiterhin die Annahme, dass die elektrolytischen Lösungsdrucke der beiden Amalgame den osmotischen Drucken des gelösten Zinks, und da diese ihrerseits sich wie die Konzentrationen verhalten, auch den letzteren proportional sind[1]). Dann bekommen wir

$$\pi = \frac{0,000198}{2} T \log \frac{c}{c_1} \text{ Volt},$$

wo c und c_1 die Zinkkonzentrationen der Amalgame vorstellen. Die auf diese Weise berechneten Werte von π stimmen mit den von G. Meyer experimentell bestimmten gut überein, wie nachstehende Zahlen lehren. [2])

Zinkamalgam in Zinksulfatlösung.

T	c	c_1	π beob.	π berech.
11,6°	0,003366	0,00011305	0,0419 V.	0,0416 V.
18,0°	»	»	0,0433 »	0,0425 »
12,4°	0,002280	0,0000608	0,0474 »	0,0445 »
60,0°	»	»	0,0520 »	0,0519 »

[1]) Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der, dass die gelösten Stoffe im Quecksilber als Atome vorhanden sind, wie die Erörterungen bei den aus Gasen gebildeten Konzentrationsketten (S. 133) lehren.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 447. 1891 und Ostwald, Allgem. Chem. II, 861

Kadmiumamalgam mit Jodkadmiumlösung.

T	c	c_1	π beob.	π berech.
16,3°	0,0017705	0,00005304	0,0433 V.	0,0440 V.
60,1°	»	»	0,0562 »	0,0507 »
13,0°	0,0005937	0,00007035	0,0260 »	0,0262 »

Kupferamalgam in Kupfersulfatlösung.

T	c	c_1	π beob.	π berech.
17,3°	0,0003874	0,00009587	0,01815 V.	0,0176 V.
20,8°	0,0004472	0,00016645	0,0124 »	0,0125 ».

Wir können auch noch auf einem zweiten Wege zur Berechnung der elektromotorischen Kraft π der Kette kommen, bei dem wir des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes nicht bedürfen. Betrachten wir den Vorgang in der Kette während ihrer Bethätigung, so besteht er darin, dass das Zink aus dem konzentrierteren Amalgam in die Lösung übergeht, während sich Zink aus der Lösung an dem weniger konzentrierten Amalgam ausscheidet. In Summa wird nur Zink aus dem konzentrierten Amalgam in das verdünnte übertragen, d. h. Zink von dem osmotischen Druck p oder der proportionalen Konzentration c geht zu dem osmotischen Druck p_1 oder der Konzentration c_1 über. Die dabei in maximo zu gewinnende Arbeit ist für ein Grammatom — wir nehmen an, dass die Metalle im Quecksilber als Atome vorhanden sind —, wenn wir dies auf osmotischem Wege geschehen lassen,

$$\frac{RT}{0,4343} \log \frac{c}{c_1}.$$

Lassen wir den Übergang auf elektrischem Wege sich vollziehen, so giebt dies

$$2 \cdot 96540 \cdot \pi,$$

demnach, da die maximalen Arbeiten gleich sein müssen

$$2 \cdot 96540 \cdot \pi = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{c}{c_1}$$

und

$$\pi = \frac{0,000198}{2} T \log \frac{c}{c_1} \text{ Volt},$$

welcher Ausdruck mit dem vorigen identisch ist. Wir werden

uns auch dieser Methode zur Berechnung von π mitunter bedienen.

Wir haben angenommen, dass die Metalle im Quecksilber als Atome vorhanden sind, und da die experimentell ermittelten Werte von π mit den unter dieser Annahme berechneten übereinstimmen, hat sich letztere als richtig erwiesen. Wären sie etwa als zweiatomige Komplexe in Quecksilber gelöst, so würde die bei Transport der gleichen Menge wie vorhin zu gewinnende Arbeit auf osmotischem Wege sein

$$\frac{1}{2}\frac{RT}{0{,}4343}\log\frac{c}{c_1},$$

da ja jetzt die Anzahl der zu transportierenden Teilchen nur halb so gross ist und die Arbeit nur von der Anzahl, nicht vom Gewicht abhängt. Die zugehörige elektrische Energie würde sein

$$2\cdot 96540\cdot\pi',$$

demnach

$$2\cdot 96540\cdot\pi' = \frac{1}{2}\frac{RT}{0{,}4343}\log\frac{c}{c_1}$$

und

$$\pi' = \frac{1}{2}\frac{0{,}000198}{2}\log\frac{c}{c_1} = \frac{1}{2}\pi.$$

Die elektromotorische Kraft der Kette müsste in diesem Fall nur halb so gross sein als sie thatsächlich gefunden ist. Die Einatomigkeit der Metalle in Quecksilber ist auch noch mit Hülfe der Dampfdruckverminderung nachgewiesen worden.

Wie die Formel zeigt, ist π nur vom Verhältnis der Konzentrationen und von der Wertigkeit des Metalles abhängig, im übrigen unabhängig von der Natur des angewendeten Metalles.

Wir haben die beiden Amalgame als Zinkelektroden von verschiedener Konzentration betrachtet; es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob nicht das Quecksilber auch eine Rolle spielt und sein elektrolytischer Lösungsdruck in Betracht gezogen werden muss. Dies ist nun nicht der Fall. Sind zwei verschiedene Metalle, wie wir sie z. B. bei einer festen Legierung haben, in Berührung mit der Flüssigkeit, so wirkt

nur das Metall, das die grössere elektromotorische Kraft hervorbringt, falls nicht seine vorhandene Menge einen zu kleinen Wert hat.

Bringe ich eine Zink-Kadmiumlegierung in eine Säurelösung, so löst sich zuerst das mit der Lösung in Berührung stehende Zink auf, und erst später beginnt die Auflösung des Kadmiums. Bei Verwendung einer solchen Legierung als Elektrode bekommt man also zuerst (nahezu) die elektromotorische Kraft des Zinks und dann die des Kadmiums. Sind Zinkionen vorhanden, so ändert dies nichts — es sei denn, dass ihr osmotischer Gegendruck so gross wäre, dass jetzt das Kadmium leichter in Lösung gehen könnte. Bei Vorhandensein von Kadmiumionen tritt an der Elektrode eine Nebenreaktion ein, die andauert, bis soviel Ionen dieses Metalles auf der Elektrode niedergeschlagen und durch Ionen des ersten Metalles ersetzt sind, als bei der vorhandenen elektromotorischen Kraft möglich ist.

b. Ebenfalls als Konzentrationskette kann die Kette: Quecksilber — Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes — edles Quecksilberamalgam — aufgefasst werden. Aus den Auseinandersetzungen über den osmotischen Druck (Seite 43) ist ersichtlich, dass die Auflösung eines Stoffes in einer Flüssigkeit das Volum der Flüssigkeit (abgesehen von chemischen Einwirkungen und von Elektrostriktion) ein wenig vergrössert, indem die gelösten Teilchen auf die Oberfläche nach aussen hin einen Druck ausüben. Die Auflösung eines Stoffes hat in dieser Beziehung die gleiche Wirkung wie die Aufhebung des äusseren auf der Flüssigkeit lastenden Druckes: die Flüssigkeit dehnt sich aus und vermindert dadurch ihre Konzentration d. h. die in der Volumeinheit enthaltene Masse. Bei der obengenannten Kette haben wir demnach an den beiden Elektroden Quecksilber von verschiedener Konzentration. Als Zusatz zum Quecksilber dürfen wir natürlich nur ein Metall nehmen, dessen Lösungsdruck geringer ist als der des Quecksilbers, weil nur der des Quecksilbers in Betracht kommen soll. Gold und Platin, die sogenannten edlen Metalle, eignen sich hierzu. Als Elektrolyten müssen wir ein Quecksilberoxydulsalz nehmen; Quecksilberoxydsalz reduziert sich sofort in Berührung mit metallischem Quecksilber.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette können wir ähnlich wie bei der vorhin angeführten Kette wiederum leicht mit

und ohne Benutzung des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes berechnen. Da die Kette experimentell noch nicht gemessen ist, wollen wir uns mit der kürzeren Ableitung genügen lassen.

Bei der Bethätigung der Kette wird Quecksilber sich an der reinen Quecksilberelektrode, wo der grössere Lösungsdruck herrscht, auflösen und auf der Amalgamelektrode niederschlagen. Wir werden nun die maximale Arbeit berechnen, die wir gewinnen können, wenn wir den Vorgang auf osmotischem Wege sich vollziehen lassen, und sie gleich der zu gewinnenden maximalen elektrischen Energie setzen.

Denken wir uns reines Lösungsmittel (Quecksilber) durch eine halbdurchlässige Wand von der Lösung (Amalgam) getrennt. Der osmotische Druck der Lösung sei p, das Volum, in dem eine Grammmolekel des gelösten Stoffes enthalten ist, sei v. Nun lasse ich durch den halbdurchlässigen Stempel, indem ich ihn unter dem konstanten Druck p in der Richtung zum reinen Lösungsmittel bewege, soviel Lösungsmittel hindurchtreten, als dem Volum v entspricht. Ist v z. B. gleich 1 *cbm*, so tritt 1 *cbm* Lösungsmittel durch den Stempel in die Lösung hinein, und der Stempel bewegt sich über das Volum v von 1 *cbm* unter dem konstanten Druck p. Die Lösungsmenge soll so gross sein, dass durch das Hinzutreten des Lösungsmittels keine merkliche Konzentrationsverminderung eintritt; die Arbeit, die hierbei in maximo gewonnen werden kann, ist gleich pv. Da v das Volum darstellt, das eine Grammmolekel des gelösten Stoffes einnimmt, so ist

$$pv = RT.$$

RT ist demnach die osmotische Arbeit. Um die gleiche elektrische Energie zu bekommen, muss die im Volum v enthaltene Menge Quecksilber-Grammmolekeln, die wir mit m bezeichnen wollen, von der einen zur anderen Elektrode wandern. Danach ist

$$m \varepsilon_0 \pi = RT$$

und

$$\pi = \frac{RT}{m \varepsilon_0}.$$

R, T, ε_0 sind uns bekannt, m ist gleich der Anzahl Grammmolekel Quecksilber, die im Amalgam auf eine Grammmolekel

gelöstes Metall kommen, wonach π gegebenen Falls leicht zu berechnen ist.

Auch diese Methode ist zur Bestimmung des Molekulargewichtes der in Quecksilber gelösten Stoffe geeignet. m bedeutet ja die Anzahl Grammmolekeln, auf die eine Grammmolekel des gelösten Stoffes kommt; durch Messung von π erfahre ich m, und aus der bekannten Konzentration des Amalgams kenne ich die Gewichtsmenge des gelösten Stoffes, die auf m kommt und die mir das Molekulargewicht vorstellt.

c. Eine zweite Konzentrationskette mit Quecksilber ist folgende: Quecksilber unter höherem Druck als Atmosphärendruck — Quecksilberoxydulsalz — Quecksilber unter Atmosphärendruck; durch den Strom wird hier Quecksilber von der zuerst genannten Elektrode zur letztgenannten durch die Lösung übergeführt. Von Des Coudres [1]) ist die Anordnung in der Weise hergestellt worden, dass er als erste Elektrode eine Quecksilbersäule von der Höhe h hatte, deren unteres Ende durch Pergamentpapier verschlossen in die Lösung tauchte. Das Pergamentpapier war undurchlässig für das metallische Quecksilber, durchlässig für die Ionen. Die Oberfläche der zweiten Quecksilberelektrode befand sich mit dem Pergamentpapier in gleicher Höhe. Geht eine Grammmolekel Quecksilber über, so fällt die Höhe der Quecksilbersäule um einen bestimmten Betrag. Die dabei zu gewinnende maximale Arbeit kann ich berechnen und der elektrischen Energie gleich setzen. Die für den Transport der Ionen durch die Lösung bis zur anderen Elektrode, die ja auch reines Quecksilber ist, nötige Arbeit kann als zu geringfügig ausser Acht gelassen werden. Wenn von der Quecksilbersäule h unten 200 g Quecksilber hinweggehen, so heisst dies soviel, als dass 200 g Quecksilber um die Höhe h, die sehr hoch gedacht ist, gesunken sind. Die maximale Arbeit dabei ist $200 \cdot h$ gcm, wenn h in cm ausgedrückt ist. Demnach

$$\varepsilon_0 \pi = \frac{200 \cdot h}{10210},$$

denn nach S. 14 muss ich die gcm-Einheiten, um sie in elektrische Einheiten zu verwandeln, durch 10 210 dividieren. Die elektromotorische Kraft hat den Wert

[1]) Wied. Ann. 46, 292. 1892.

$$\pi = \frac{200 \cdot h}{96540 \cdot 10210} \text{ Volt.}$$

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

Druck in *cm*	π ber.	π beob.
36	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$ Volt	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$ Volt
46	9,3 » »	10,5 » »
113	23 » »	21 » »

Die Übereinstimmung darf in Anbetracht der kleinen nur schwer genau zu ermittelnden Werte als befriedigend angesehen werden.

d. Endlich können wir uns eine Konzentrationskette herstellen, wenn wir als ionenliefernde Stoffe Gase oder wässerige Lösungen von verschiedener Konzentration anwenden. Auf den ersten Blick freilich erscheint es wunderbar, wie man Gase oder nicht metallisch leitende Flüssigkeiten als Elektroden benutzen kann. Mit Hülfe besonderer Vorrichtungen gelingt dies aber. Diese bestehen darin, dass man platinierte Platinelektroden von unten in ein oben geschlossenes Rohr steckt, dessen unterer Teil im Wasser steht. Das Rohr mit dem betreffenden Gase sei derart gefüllt, dass das Platinblech zum grossen Teil im Gase, zum kleinen Teil in der Flüssigkeit sich befindet. Das platinierte Platin absorbiert eine gewisse Gasmenge und kann vollkommen als Gaselektrode betrachtet werden; es dient in diesen Ketten nur als Zuleiter der Elektrizität, und ihm kommt vermöge seines Lösungsvermögens für Gase die Fähigkeit zu, den Übergang aus dem Gas- in den Ionenzustand und umgekehrt ohne Hindernis zu gestatten. Eine solche Elektrode, z. B. eine Wasserstoffelektrode, gehört, wie Le Blanc[1]) experimentell gezeigt hat, zu der Klasse der umkehrbaren Elektroden. Dieselbe Arbeit, die wir beim freiwilligen Übergang aus dem Gas- in den Ionenzustand gewinnen können, müssen wir aufwenden, um den Vorgang rückgängig zu machen. Deswegen muss auch das Material der metallischen Elektrode ohne Einfluss auf den Wert der elektromotorischen Kraft sein, und in der That geben nach anderweitigen Versuchen Platin- und Palladiumelektroden gleiche Werte.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 333. 1893.

Mit Hülfe solcher platinierter Platinelektroden können wir also umkehrbare Wasserstoff-, Sauerstoff-, Chlor-, Brom-, Jodelektroden herstellen. Stellen wir aus zwei solchen Elektroden eine umkehrbare galvanische Kette zusammen und verwenden als ionenlieferndes Material denselben Stoff, nur in verschiedener Konzentration, so haben wir eine Konzentrationskette, die genau der mit den Amalgamen analog ist. Als Elektrolyt ist ein solcher zu verwenden, der die zugehörigen Ionen enthält, für Wasserstoff z. B. irgend eine Säure, für Sauerstoff, dessen zugehörige Ionen die OH-Ionen sind, irgend eine Base u. s. w. Sonst kommt die Natur des Elektrolyten bei dieser Art von Ketten nicht in Betracht.

Wollen wir die elektromotorische Kraft einer Kette berechnen, die an der einen Elektrode z. B. Wasserstoff von höherem Drucke p, an der anderen Wasserstoff von niedrigerem Drucke p_1 hat, so können wir analog wie bei den Amalgamen verfahren, nur haben wir darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Wasserstoffmolekel aus zwei Atomen besteht. Bringen wir eine Grammmolekel Wasserstoffgas umkehrbar von p zu p_1, so ist die maximale Arbeitsleistung

$$RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Bringen wir sie auf elektrischem Wege herüber, so ist die zugehörige Energie

$$2 \varepsilon_0 \pi,$$

weil eine Molekel zwei einwertige Ionen liefert; demnach

$$\pi = \frac{RT}{2 \varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Wir haben hier den Faktor 2 im Nenner, trotzdem es sich um einwertige Ionen handelt.

Machen wir die Berechnung mit Hülfe der Lösungsdrucke auf osmotischem Wege, so ist nach Seite 126.

$$\pi = \frac{R\,T}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{P_1},$$

wenn P der zum Gasdruck p und P_1 der zum Gasdruck p_1 gehörige Lösungsdruck ist. Da nun

$$\frac{RT}{2\,\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1} = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{P_1},$$

so muss sein

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} = \ln \frac{P}{P_1},$$

das ist

$$\frac{p}{p_1} = \frac{P^2}{P_1^2}.$$

Die Quadrate der Lösungsdrucke müssen sich verhalten wie die Gasdrucke. Wir können das Ergebnis unschwer begreifen. Erinnern wir uns, dass P und P_1 osmotische Drucke darstellen (Seite 118). Herrscht in der Lösung an der einen Elektrode der osmotische Druck P, wenn das Gas den Gasdruck p hat, und an der anderen Elektrode der osmotische Druck P_1 bei dem Gasdruck p_1, so ist an den Elektroden keine Potentialdifferenz vorhanden. Zwischen den Gasmolekeln H^2 und den zugehörigen Ionen $\overset{+}{H}$ herrscht Gleichgewicht. Wenn nun eine nicht dissociierte Menge (H^2) mit ihren Dissociationsprodukten ($\overset{+}{H}$, $\overset{+}{H}$) im Gleichgewicht ist, so gilt die Beziehung, dass die Konzentration des nicht dissociierten Anteils dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der dissociierten Anteile konstant ist, unabhängig von der Verdünnung. Nun sind die Gasdrucke, bezüglich die osmotischen Drucke den Konzentrationen proportional, folglich

$$\frac{p}{P^2} = k,$$

und auch

$$\frac{p_1}{P_1^2} = k,$$

also

$$\frac{p}{p_1} = \frac{P^2}{P_1^2}.$$

Quantitative experimentelle Messungen mit solchen Ketten liegen noch nicht vor.

Wir wenden uns nun zu der zweiten Art von Konzentrationsketten.

2. Verschiedene Ionenkonzentrationen.

a. Als Typus für eine solche Kette kann die Anordnung dienen: Silber, Silbernitrat (konz.), Silbernitrat (verd.), Silber. Der Strom fliesst bei einer solchen Kette, bei der die Elektrode positive Ionen liefert, stets in dem Element (nicht im äusseren Stromkreis) von der verdünnteren nach der konzentrierteren Lösung. Es besteht der Vorgang darin, dass sich Silber in der verdünnteren Lösung löst und aus der konzentrierteren ausscheidet, und dies dauert so lange, bis die Konzentrationen gleich geworden sind. Dass das Silber aus der konzentrierteren Lösung ausgeschieden werden muss, wird sofort klar, wenn man bedenkt, dass dort der osmotische Druck der Silberionen, der dem Lösungsdruck entgegenwirkt, grösser ist als in der verdünnteren.

Mit vorläufiger Vernachlässigung des an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten stattfindenden Potentialsprunges ist wiederum die elektromotorische Kraft der Kette

$$\pi = \frac{RT}{n_e} \ln \frac{P}{p_1} - \frac{RT}{n_e} \ln \frac{P}{p}.$$

Da bei dieser Anordnung die Lösungsdrucke gleich sind, so vereinfacht sich die Formel zu

$$\pi = \frac{RT}{n_e} \ln \frac{p}{p_1},$$

worin p den osmotischen Druck der Silberionen in der konzentrierteren und p_1 den in der verdünnteren Lösung vorstellen.

Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist zufolge der Formel nur abhängig vom Verhältnis der osmotischen Drucke der Metallionen, unabhängig von der Natur des Metalles und des negativen Ions des Elektrolyten.

Wir können zur Kenntnis der elektromotorischen Kraft noch auf dem schon bekannten zweiten Wege gelangen, indem wir die maximale osmotische Energie berechnen, die wir beim Transport eines Grammions Silber von der einen zur anderen Elektrode gewinnen können. Dazu vergleichen wir den Zustand der Kette vor begonnener und nach beendigter Elektrolyse. Wenn ein Grammion Silber sich in der verdünnteren Lösung gelöst hat, so ist dadurch die Konzentration der Lösung an Silber um 1 Grammion gewachsen, gleichzeitig sind aber, wenn

n die Überführungszahl des Silbers ist, n Grammionen aus der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung gewandert, also beträgt der Zuwachs in der verdünnteren Lösung nur $(1-n)$ Grammion. Die konzentriertere muss natürlich um so viel ärmer geworden sein. Weiterhin hat auch eine Wanderung der $\bar{NO_3}$-Ionen stattgefunden, und zwar sind, da diese in entgegengesetzter Richtung wandern, wenn n' ihre Überführungszahl ist, n' Grammionen NO_3 aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung gewandert. n' ist gleich $1-n$, demnach sind insgesamt $(1-n)$ Silber-Gramm- und $1-n$ NO_3-Grammionen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung beim Durchgang von 96540 Coulomb transportiert, d. h. vom osmotischen Druck p zum Druck p_1 gesunken. $\frac{p}{p_1}$ ist das Verhältnis der osmotischen Drucke sowohl der Kationen wie der Anionen. Die Arbeit ist

$$2 \cdot (1-n)\, RT \ln \frac{p}{p_1}$$

und

$$\pi = \frac{2 \cdot (1-n)\, RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Vergleicht man den hier erhaltenen Ausdruck für π bei einwertigen Metallen mit dem obigen, so sieht man, dass beide identisch werden, wenn $n = \frac{1}{2}$ ist, d. h. wenn die beiden Ionen gleich schnell wandern. Ist dies nicht der Fall, so tritt an der Berührungsstelle eine Potentialdifferenz auf, und der erste Ausdruck bedarf eines Korrektionsgliedes. Der zweite Ausdruck ist deswegen allgemeiner. Vorläufig wollen wir $n = \frac{1}{2}$ setzen. Erwähnt sei nur, dass allgemein die Formel gilt

$$n_e \pi \varepsilon_0 = n_i (1-n)\, RT \ln \frac{p}{p_1},$$

$$\pi = \frac{n_i (1-n)}{n_e \varepsilon_0} RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

n_e giebt hier die Anzahl von ε_0 an, die hindurchgehen muss, um $(1-n)$ Grammmolekeln des Elektrolyten aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung zu schaffen. Die

Wertigkeit des höchstwertigen Ions, das der Elektrolyt liefert, giebt mir n_e direkt. Bei Zinkchlorid z. B. ist $n_e = 2$, bei einer Konzentrationskette Thallium — Thallosulfat (konz.) — Thallosulfat (verd.) — Thallium ist n_e ebenfalls gleich 2. Ersetzt man das Thallosulfat durch Thallonitrat, so ist $n_e = 1$ u. s. w.

n_i ist die Anzahl von Ionen, in die eine Grammmolekel zerfällt.

Für verdünnte Lösungen kann statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke das der Konzentrationen eingeführt werden. Habe ich Silber — Silbernitrat ($^1/_{100}$ normal) — Silbernitrat ($^1/_{1000}$ normal) — Silber, so setzt man $\frac{p}{p_1} = 10$, und die mit diesem Wert berechnete elektromotorische Kraft wird sehr angenähert mit der gemessenen übereinstimmen. Sind die Lösungen konzentrierter und somit praktisch nicht völlig dissociiert, so kann man sich etwa der Leitfähigkeitsmethode bedienen, um den Dissociationsgrad und somit die Konzentration der Metallionen zu bestimmen.

Von Nernst[1]) ist die Kette Silber — Silbernitrat ($^1/_{10}$ normal) — Silbernitrat ($^1/_{100}$ normal) — gemessen worden. Er fand $\pi = 0{,}055$ bei 18°. Mit Hülfe der Leitfähigkeitsmessungen berechnet sich, dass die Konzentration der Silberionen sich nicht wie 1 : 10 in den beiden Lösungen verhält, sondern wie 1 : 8,71. Danach ist

$$\pi = 0{,}000198 \cdot 291 \ln 8{,}71 = 0{,}054.$$

Berücksichtigt man, dass die Überführungszahlen nicht gleich sind, wie vorausgesetzt wurde, sondern die von $\bar{NO_3} = 0{,}52$ ist, so wird der berechnete Wert noch ein wenig höher, und die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Zur allgemeinen Orientierung mögen folgende Angaben dienen. Bei 17° C. gilt

$$\pi = \frac{0{,}0575}{n_e} \log \frac{p}{p_1} \text{ Volt.}$$

Bei Kombinationen, in denen die Konzentrationen der in Betracht kommenden Ionen sich wie 1 : 10 verhalten und die Metalle einwertig sind, ist

$$\pi = 0{,}0575 \text{ Volt.}$$

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 129. 1889.

Steigt das Verhältnis auf 1 : 100 oder 1 : 1000, so wird π, da es im logarithmischen Verhältnis steigt, doppelt und dreifach so gross u. s. w.

Für mehrwertige Ionen sind die entsprechenden Zahlen noch durch die Wertigkeit zu dividieren. Kupfer und zwei

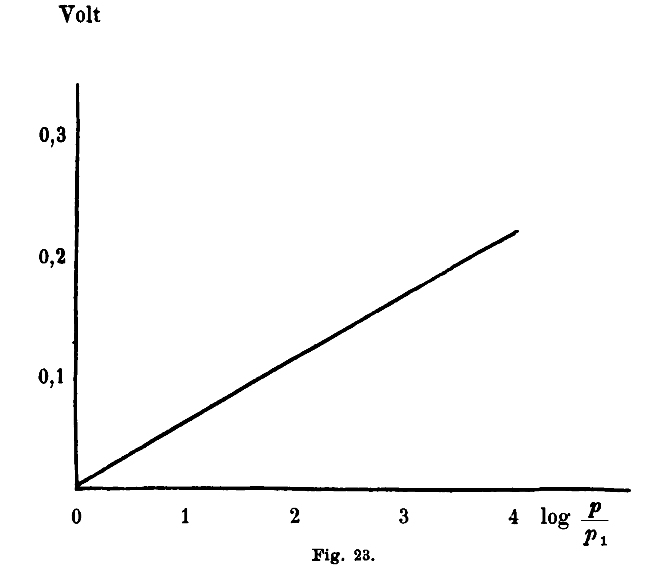


Fig. 23.

Kupfersulfatlösungen von dem Konzentrationsverhältnis 1 : 10 werden zu einer Kette kombiniert demnach nur annähernd die halbe elektromotorische Kraft obiger »Silberkette« zeigen, was auch durch die Messungen von Moser bestätigt worden ist.

Beistehende Zeichnung giebt eine Übersicht über die elektromotorischen Kräfte von »einwertigen« Konzentrationsketten, deren eine Lösung die Konzentration 1 und deren andere eine zwischen 1 und 0,0001 gelegene Konzentration hat.

b. Als Typus einer anderen Art von Konzentrationsketten kann das Element Silber — Silbernitrat — Chlorkalium — Silber bedeckt mit Chlorsilber, betrachtet werden. Trotz des äusseren verschiedenen Aussehens ist diese Kette den unter a behandelten einfachen Konzentrationsketten ganz analog. Für die elektromotorische Kraft kommt nur der osmotische Druck

der Silberionen in der Silbernitratlösung und in der Chlorsilberlösung in Betracht; der Zusatz von Chlorkalium hat den Zweck, die Leitfähigkeit der Chlorsilberlösung zu erhöhen. Bei der Messung schaltet man zwischen Silbernitrat- und Chlorkaliumlösung Kaliumnitratlösung, um die Bildung eines die Leitung störenden Niederschlages zu vermeiden. Es gilt

$$\pi = \frac{0{,}000198}{n_e} T \log \frac{p}{p_1}.$$

Zur Berechnung von π bedürfen wir wiederum nur der Kenntnis von p und p_1. Die Konzentration der Silberionen in der Nitratlösung kennen wir, wenn wir eine Lösung von bestimmtem Gehalt herstellen, und, falls sie nicht verdünnt genug ist, auch den Dissociationsgrad bestimmt haben. Nicht so leicht kommen wir jedoch zur Kenntnis der Ionenkonzentration in der Chlorsilberlösung. Da das Chlorsilber wenig löslich ist, ist sie jedenfalls gering. Wir müssen zuerst die Löslichkeit in reinem Wasser kennen und können das mit Hülfe der elektrischen Leitfähigkeit erreichen (Seite 98). Nach experimenteller Untersuchung hat sie sich zu 0,0000117 normal in Bezug auf das Formelgewicht AgCl bei 18° ergeben. Da die Lösung sehr verdünnt ist, wird das gelöste Chlorsilber praktisch ganz in die beiden Ionen $\overset{+}{\mathrm{Ag}}$ und $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ gespalten sein, und da beide Ionen in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so ist die Lösung auch 0,0000117 normal in Bezug auf die Silberionen und die Chlorionen, und das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen ist

$$\overset{+}{\mathrm{Ag}} \times \overset{-}{\mathrm{Cl}} = (0{,}0000117)^2 = s^2.$$

Doch nicht mit einer rein wässerigen Lösung von Chlorsilber, sondern mit einer solchen in Chlorkaliumlösung haben wir es zu thun. Nach Seite 70 wissen wir, dass das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen dividiert durch die Konzentration des nicht dissociierten Anteils unabhängig von der Verdünnung konstant ist. In einer gesättigten Lösung ist die Konzentration des nicht dissociierten Anteiles als konstant anzusehen, danach muss also auch das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen als konstant betrachtet werden. Kommt zu einer rein wässerigen Lösung von Chlorsilber eine (im Verhältnis grosse) Menge

Chlorkalium, so vermehrt sich die Anzahl der Chlorionen, und es muss eine gewisse Menge nicht dissociierten Chlorsilbers entstehen, das seinerseits, da die Lösung hieran bereits gesättigt ist, ausfällt. Ist nach dem Zusatz c die Konzentration der Silberionen, welche zugleich auch die der aus dem Chlorsilber stammenden Chlorionen ist, und c_1 die der zugesetzten Chlorionen, so gilt

$$c\,(c + c_1) = s^2.$$

Da c_1 im Verhältnis zu c sehr gross ist, kann geschrieben werden

$$c = \frac{s^2}{c_1}.$$

Um also die Konzentration der zur Elektrode gehörigen Ionen zu erfahren, hat man in solch einem Falle die Löslichkeit des Salzes (s) ins Quadrat zu erheben und durch die Konzentration des zugesetzten ins Spiel kommenden anderen Ions zu dividieren. Wird etwa $^1/_{10}$ n. Chlorkaliumlösung verwandt, so würde bei vollständiger Dissociation $c_1 = 0{,}1$ sein; da das Salz nur zu ca. 85 % dissociiert ist, ist $c_1 = 0{,}085$ und

$$c = \frac{(0{,}0000117)^2}{0{,}085}.$$

Ist die Silbernitratlösung $^1/_{10}$ normal, so gilt für 18^0, da die osmotischen Drucke den Konzentrationen ja proportional sind und das Silbernitrat zu 82 % dissociiert ist,

$$\pi = 0{,}000198 \cdot 291 \cdot \log \frac{0{,}082 \cdot 0{,}085}{(0{,}0000117)^2} = 0{,}44 \text{ Volt}.$$

Gemessen wurde 0,46 Volt, so dass die Übereinstimmung genügend ist.

Als weiteres Beispiel für solche Ketten sei die Anordnung Silber — KNO_3-Lösung gesättigt mit Silberbromat — $KBrO_3$-Lösung gesättigt mit Silberbromat — Silber erwähnt.[1]) Die Konzentration der Silberionen in der Salpeterlösung ist nahezu gleich der in reinem Wasser, da das Salz weder $\overset{+}{Ag}$- noch $\overset{-}{BrO_3}$-Ionen enthält, in Folge dessen auf den Dissociationszustand des Silberbromats keinen Einfluss hat. Die Konzentration der Silberionen in

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 577. 1894.

der Kaliumbromlösung kann ganz wie vorhin aus der Löslichkeit des Silberbromates in reinem Wasser und der Konzentration der zugesetzten $\overset{-}{Br}O_3$-Ionen berechnet werden. Werden die so erhaltenen Werte in die Formel eingesetzt, so ergiebt sich $\pi = 0{,}0612$ Volt für $^1/_{10}$ n. Kaliumbromatlösung und $= 0{,}0454$ für $^1/_{20}$ n. Kaliumbromatlösung. Gefunden wurde 0,0620 und 0,0471. Der Strom geht wiederum von der Lösung, die weniger Silberionen enthält, zu der, die daran reicher ist, also im vorliegenden Falle von $KBrO_3$ zu KNO_3 in der Kette selbst.

Nernst hat früher jedes von einem schwer löslichen zugehörigen Salz umgebene Metall, das in die Lösung eines zweiten Salzes mit gleichem negativen Ion taucht, Elektrode zweiter Gattung oder auch bezüglich des Anions umkehrbare Elektrode genannt. Ostwald hat darauf hingewiesen, dass sich diese von den gewöhnlichen Metallelektroden, die in die Lösung eines ihrer Salze tauchen, nicht unterscheiden.

c. Eine dritte Art von Konzentrationsketten sind die, bei denen die eine Lösung ein komplexes Salz enthält.

Als Typus kann dienen: Silber — Silbernitratlösung — Cyankaliumlösung mit etwas Cyansilber versetzt — Silber. In der Cyansilber-Cyankaliumlösung bildet sich das komplexe Salz $KAg(CN)_2$, dessen Ionen $\overset{+}{K}$ und $Ag(\overset{-}{CN})_2$ sind. Zu einem ganz geringen Teil ist jedoch das negative Ion seinerseits noch in $\overset{+}{Ag}$ und $2\overset{-}{CN}$ gespalten, und die Konzentration dieser Silberionen kommt für die elektromotorische Kraft der Kette in Betracht. Von der Menge des zugesetzten Cyansilbers wird sie etwas abhängig sein. Die elektromotorische Kraft solcher Ketten zu berechnen ist vorläufig nicht möglich, da wir auf keinem Wege sonst die Konzentration der geringfügigen Ionenmenge in dem komplexen Salz erfahren können. Umgekehrt aber bietet uns die Bestimmung der elektromotorischen Kraft die Möglichkeit, letztere zu berechnen. Ein Gleiches gilt natürlich auch für die vorhin geschilderten Konzentrationsketten.

Führen wir diese Rechnung für die Kette Quecksilber — $^1/_{10}$ n. Quecksilberoxydulnitrat — Schwefelquecksilber in Schwefelnatrium — Quecksilber aus.[1]) Für π wurde gefunden bei 17° C. 1,252 Volt. Danach

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 466. 1893.

$$1{,}252 = 0{,}000198 \cdot 290 \ln \frac{p}{p_1},$$

wo p und p_1 die osmotischen Drucke bezw. Konzentrationen der Quecksilberionen in der Nitratlösung und in der Schwefelnatriumlösung sind. Weiterhin ist

$$\ln \frac{p}{p_1} = 21{,}8;$$

$$\frac{p}{p_1} = 10^{21,8}.$$

Bei vorausgesetzter vollständiger Dissociation sind in der $^1/_{10}$ normalen Quecksilberoxydulnitratlösung 20 *g* Quecksilberionen im Liter oder 1 *mg* Ionen in 0,00005 Liter. Diese letzte Zahl multipliziert mit $10^{21,8}$ giebt die Anzahl von Litern, in denen 1 *mg* Ionen in der Sulfidlösung vorhanden sind.

In der Leitfähigkeitsmethode hatten wir schon früher ein Mittel gefunden, um die Löslichkeit schwer löslicher Salze und damit die Ionenkonzentration zu berechnen. Hier haben wir eine noch weitaus empfindlichere Methode kennen gelernt; gerade für ganz niedrige Konzentrationen, wo uns alles sonst im Stich lässt, kommen ihre Vorzüge zur Geltung, da die elektromotorischen Kräfte, je grösser die Konzentrationsunterschiede werden, desto höher steigen. In einigen Fällen, wo die Bestimmung nach beiden Methoden möglich war, hat sich eine befriedigende Übereinstimmung ergeben.

Auf eine wichtige Beziehung mag noch aufmerksam gemacht werden. Habe ich die drei Ketten: 1. Silber — $^1/_{10}$ n. Silbernitrat — $^1/_{10}$ n. Chlorkalium Chlorsilber Silber; 2. Silber — $^1/_{10}$ n. Silbernitrat — $^1/_{10}$ n. Bromkalium Bromsilber Silber; 3. Silber — $^1/_{10}$ n. Silbernitrat — $^1/_{10}$ n. Jodkalium Jodsilber Silber, so steigt die elektromotorische Kraft von 1 bis 3; denn Chlorsilber ist leichter löslich als Bromsilber und dieses als Jodsilber. Ketten in dieser Weise zusammengestellt zeigen eine um so höhere Kraft, je unlöslicher das Salz ist. Haben wir statt der unlöslichen Salze komplexe Salze wie z. B. $^1/_{10}$ n. Cyankalium mit etwas Cyansilber versetzt, so ist die Kraft solcher Ketten um so höher, je weniger Metallionen das Salz abspaltet. Ordnet man derartige Ketten in der Reihenfolge nach den

elektromotorischen Kräften, anfangend mit dem niedrigsten Wert, so bekommt man zugleich die Reihenfolge der Löslichkeit bezw. Umsetzung: Jedes vorstehende Salz löst sich in der nachstehenden Lösung auf bezw. setzt sich um. Dies ist in der Weise zu verstehen, dass sich z. B. Chlorsilber in Bromkaliumlösung gebracht zu Bromsilber, Bromsilber in Jodkaliumlösung gebracht zu Jodsilber umsetzt. Cyansilber in Natriumsulfidlösung gebracht, setzt sich um in Schwefelsilber, da eine Kette: Silber — $^1/_{10}$ n. Silbernitrat — $^1/_{10}$ n. Schwefelnatrium Schwefelsilber Silber — eine höhere Kraft besitzt als die entsprechende Cyankette. Umgekehrt löst sich Schwefelsilber in verdünntem Cyankalium nicht auf. Es lässt sich die Notwendigkeit dieses Vorganges leicht einsehen, wenn man berücksichtigt, dass, je unlöslicher oder je komplexer ein Salz ist, einen desto kleineren Wert auch das Produkt der zugehörigen Ionen hat. Bringt man also zu einer Lösung von Chlorsilber ebensoviel Jodionen als Chlorionen vorhanden sind (in Gestalt von Jodkalium), so ist das Produkt der Konzentrationen von Jod- und Silberionen zu gross, und es kann sich nur in der Weise verringern, dass Jodsilber ausfällt. Dies geschieht so lange, bis es den zu einer gesättigten Jodsilberlösung gehörigen konstanten Wert zeigt. Nachstehend sei eine solche von Ostwald[1]) herrührende kleine Tabelle gegeben:

$^1/_{10}$ n. Silbernitrat	gegen	Chlorsilber in $^1/_1$ n. Chlorkalium	0,51 V.
»	»	» $^1/_1$ n. Ammoniak	0,54 »
»	»	» Bromsilber in $^1/_1$ n. Bromkalium	0,64 »
»	»	» $^1/_1$ n. Natriumthiosulfat	0,84 »
»	»	» Jodsilber in $^1/_1$ n Jodkalium	0,91 »
»	»	» Cyankalium	1,31 »
»	»	» $^1/_1$ n. Natriumsulfid	1,36 »

Zu Ammoniak, Natriumthiosulfat, Cyankalium waren einige Tropfen Silbernitratlösung gesetzt.

Ich kann natürlich durch Änderung der Konzentrationen der zu den Silbersalzen zugesetzten Elektrolyte die Reihenfolge unter Umständen verschieben. Setze ich z. B. dem Chlorsilber eine sehr konzentrierte Lösung von Chlorkalium zu, so wird die Konzentration der Silberionen einen kleineren Wert annehmen

[1]) Allgem. Chemie. II, 882.

$1{,}252 = 0{,}00$

$_1$ die osmotische.
erionen in der N:
g sind. Weiterhir

$$\ln \frac{p}{p_1} =$$

$$\frac{p}{p_1} =$$

usgesetzter vollst
Quecksilberoxydu
er oder 1 *mg* Ione
ziert mit $10^{21,8}$ gi
Ionen in der Sulfi
Leitfähigkeitsmeth
efunden, um die
amit die Ionenkon
ine noch weitaus
ade für ganz
nst im Stich lässt
die elektromotori
sunterschiede wer
n, wo die Bestin
hat sich eine befr

wichtige Beziehu
. Habe ich die dr
— $^1/_{10}$ n. Chlorkaliu
ernitrat — $^1/_{10}$ n. B
$^1/_{10}$ n. Silbernitrat -
igt die elektromoto
t leichter löslich
tten in dieser Weis
Kraft, je unlöslic
ichen Salze komplex
was Cyansilber ver
höher, je weniger
derartige Ketten i

setzten Bromkalium-
Kette eine höhere
, und es wird auch
Lösung gesetzt wird,
Bromsilber sich auf-
konzentrierter KCy-

Charakters wegen noch
den unter a an-
wald machte zuerst
Wasserstoffelektrode
tauchend in Alkali-
einander verbunden, so
Bezug auf Wasser-
früher her (Seite 86),
geringen Teil, in die
demnach muss auch in der
H-Ionen vorhanden sein. Die

bezw. die Konzentration der
und p_1 den in der Alkalilösung
Säure- und Alkalilösungen seien
Konzentration der H-Ionen in der Säure-
vollständige Dissociation sehr
p_1 aus der gemessenen elektro-
berechnen. An der Berührungs-
in diesem Falle eine nicht
die gebührend berücksichtigt
allein die Summe der beiden
Potentialdifferenzen kennen.
angebrachten Korrektion ist bei 18°

1894.

$$0{,}81 = 0{,}0575 \log \frac{p}{p_1}$$

$$\frac{p}{p_1} = 10^{14{,}0}.$$

0,8 ist, so ist p_1, d. h. die Konzentration der
en in der Basislösung, gleich $0{,}8 \cdot 10^{-14}$. Nach
kungsgesetz muss nun wieder das Produkt der $\overset{+}{H}$-
dividiert durch die Konzentration des nicht dis-
ers stets konstant sein. Die Konzentration des
ten Wassers ist den Ionenmengen gegenüber
dass sie als konstant betrachtet werden kann.
uch das Ionenprodukt stets einen konstanten
nzentration der Wasserstoffionen in der Kali-
gesagt gleich $0{,}8 \cdot 10^{-14}$, die der $\overline{O}H$-Ionen
zung gleich 0,8, demnach das Produkt gleich
Hieraus ist unmittelbar der Dissociationsgrad
ssers zu finden. Das Produkt der Ionen in
nuss wieder den Wert $(0{,}8)^2 \cdot 10^{-14}$ haben, die
der $\overset{+}{H}$- und $\overline{O}H$-Ionen sind jedoch gleich. Be-
e mit c, so ist

$= (0{,}8)^2 \cdot 10^{-14}$ und $c = 0{,}8 \cdot 10^{-7}$.

ormal in Bezug auf die Wasserstoffionen oder
en ist danach reines Wasser. Aus Kohlrauschs
immungen ergab sich $0{,}9 \cdot 10^{-7}$ (Seite 87),
kenswerte Übereinstimmung, deren Bedeutung
rhöht wird, dass auch auf andere Weise —
um der Hydrolyse von Salzlösungen und der
kung des Wassers — sehr naheliegende Zahlen
sind.

rstoffelektroden kann man auch Sauerstoff-
den; die Kette muss die gleiche elektromoto-
ben, weil das Konzentrationsverhältnis der
beiden Lösungen gleich dem der $\overline{O}H$-Ionen
er Konstanz des Produktes von $\overline{O}H$- und
beiden Lösungen im Element folgt. Nur

sind mit den Sauerstoffelektroden viel schwerer konstante Werte zu erzielen, da Platinschwarz Sauerstoff nur verhältnismässig wenig löst und sich mit dem umgebenden Sauerstoff langsamer ins Gleichgewicht setzt. Der Strom geht in diesem Fall im Element von der konzentrierten Lösung der $\overline{O}$H-Ionen zur verdünnten, wie stets, wenn die Elektrode negative Ionen liefert. Als Stromesrichtung wird ja die bezeichnet, in der die positiven Ionen wandern.

Betont mag auch hier wiederum werden, dass — abgesehen von der zwischen den beiden Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenz — die elektromotorische Kraft der Kette nicht von dem negativen Ion der Säure und vom positiven der Basis abhängt. Dagegen muss natürlich, wenn man Säuren von gleicher molekularer Konzentration verwendet, der Dissociationsgrad eine Rolle spielen. Die Kette Wasserstoff — Essigsäure — Kalilauge — Wasserstoff wird eine niedrigere elektromotorische Kraft zeigen als die Kette Wasserstoff — Salzsäure — Kalilauge — Wasserstoff. Die gering dissociierte Essigsäure enthält viel weniger Wasserstoffionen als die stark dissociierte Salzsäure, in Folge dessen ist im letzteren Fall der Konzentrationsunterschied zwischen den $\overset{+}{H}$-Ionen der Säure- und der Basislösung grösser und die elektromotorische Kraft demgemäss höher. Gleiches gilt für die Basen. Aus den bisher über diese Verhältnisse vorliegenden Messungen kann dies mit Sicherheit geschlossen werden.

3. Konzentrations-Doppelketten.

Ausser den bisher erwähnten Arten von Flüssigkeitskonzentrationsketten kann man sich eine weitere durch Kombination zweier einfacher Ketten zu einer Doppelkette herstellen. Als Typus für solch eine Doppelkette diene die in der Praxis viel benutzte Kalomelkette. Wir haben dabei folgende Anordnung: Zink — Zinkchlorid (konz.) — Quecksilberchlorür — Quecksilber — Quecksilberchlorür — Zinkchlorid (verd.) — Zink. Das Quecksilberchlorür bedeckt im Überschuss das metallische Quecksilber. Von der einfachen Konzentrationskette Zink — Zinkchlorid (konz.) — Zinkchlorid (verd.) — Zink unterscheidet sich diese dadurch, dass zwischen die beiden verschieden konzentrierten Zinksalzlösungen die Anordnung

Quecksilberchlorür — Quecksilber — Quecksilberchlorür zwischengeschaltet ist; dadurch wird der Vorgang bei der Elektrolyse und auch die elektromotorische Kraft der Kette eine andere. Bei der einfachen Konzentrationskette Zink — Zinkchlorid findet beim Durchgang von 2 · 96540 Coulomb ausser dem Auflösen und dem Niederschlagen des Zinks noch eine Wanderung der Zink- und der Chlorionen aus der einen Lösung in die andere statt. Bei der Kalomelkonzentrationskette ist solch eine Wanderung ausgeschlossen. Lassen wir bei ihr 2 · 96540 Coulomb hindurch gehen, so lösen sich in der verdünnten Lösung — der Strom geht auch hier stets von der verdünnten zur konzentrierten Lösung in der Kette selbst — zwei Äquivalente Zink auf, und gleichzeitig scheiden sich zwei Äquivalente Quecksilber aus. Quecksilberionen haben wir ja aus dem gelösten Quecksilberchlorür, und die ausgeschiedenen werden sofort ersetzt, indem sich frisches Quecksilberchlorür auflöst. In der konzentrierteren Lösung gehen umgekehrt zwei Äquivalente Quecksilber in Lösung und zwei Äquivalente Zink werden ausgeschieden. Nun muss man beachten, dass, wenn in der verdünnten Lösung zwei Äquivalente metallisches Quecksilber aus dem vorrätigen festen Quecksilberchlorür entstanden sind, sich gleichzeitig zwei Äquivalente Chlorionen gebildet haben, und wenn in der konzentrierten Lösung zwei Äquivalente metallisches Quecksilber sich in festes Quecksilberchlorür umgewandelt haben, damit zwei Äquivalente Chlorionen verschwunden sind. Denken wir uns die Mengen der Lösungen so gross, dass die entstehenden Änderungen keine wesentliche Konzentrationsverschiebung herbeiführen, so ist in Summa folgendes geschehen: Zwei Äquivalente Zink und zwei Äquivalente Chlor, d. i. eine Grammmolekel Zinkchlorid, sind aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung übergeführt worden; die Menge des metallischen Quecksilbers und des Quecksilberchlorürs ist unverändert geblieben. Ist der osmotische Druck der Zinkionen in der konzentrierten Lösung p, in der verdünnten Lösung p_1, so ist der zugehörige osmotische Druck der Chlorionen $2p$ und $2p_1$. Die maximale osmotische Arbeit ist leicht zu berechnen, sie ist

$$RT \ln \frac{p}{p_1} + 2RT \ln \frac{2p}{2p_1} = 3RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Die elektrische Energie ist gleich $2 \varepsilon_0 \pi$; demnach

$$\pi = \frac{3}{2} \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Allgemein ist

$$\pi = \frac{n_i}{n_e} \cdot \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo n_i die Anzahl Ionen angiebt, in die eine Molekel des Elektrolyten zerfällt, n_e die Anzahl von ε_0, die nötig ist, um eine Grammmolekel des Elektrolyten aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung zu bringen. (Siehe Seite 136.)

Aus der Formel ist ersichtlich, dass nur $\frac{p}{p_1}$, n_i und n_e auf π von Einfluss sind. Es folgt demnach, wie von Ostwald angegeben und von Goodwin[1]) experimentell nachgewiesen worden ist:

1. Man kann das Quecksilber und Quecksilberchlorür der Kalomelkette durch Silber und Chlorsilber ersetzen, ohne dass sich die elektromotorische Kraft ändert.

2. Man kann statt Chlorzink ebenso gut Bromzink oder Jodzink verwenden, wobei der Depolarisator[2]) ein schwer lösliches Bromid resp. Jodid sein muss, ohne dass sich die elektromotorische Kraft ändert.

3. Das Zink und Chlorzink können durch Kadmium und Chlorkadmium ersetzt werden, ohne dass sich die elektromotorische Kraft ändert.

4. Ersetzt man andererseits das Zink und Chlorzink durch Thallium und Chlorthallium, so muss die elektromotorische Kraft eine bedeutend grössere sein.

5. Ersetzt man das Chlorzink durch Zinksulfat, wobei schwer lösliche Sulfate als Depolarisatoren zu verwenden sind, so muss die elektromotorische Kraft kleiner sein; ob man Quecksilberoxydulsulfat oder Bleisulfat als Depolarisator anwendet, ist gleichgültig.

Nachstehende Tabelle bestätigt diese Sätze; die Ketten sind der Kürze wegen mit dem löslichen Salz und dem Depolarisator bezeichnet.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 577. 1894.

[2]) Man nennt das schwer lösliche Salz Depolarisator, weil durch seine Gegenwart die Elektrode unpolarisierbar (für schwache Ströme) wird.

I.

$ZnCl_2$ — HgCl- und $ZnCl_2$ — AgCl-Ketten bei 25°.

Konzentration des $ZnCl_2$	Beob. elektrom. Kr. von $ZnCl_2$ — HgCl	Beob. elektrom. Kr. von $ZnCl_2$ — AgCl	Berechn. elektrom. Kr. in Volt
0,2 —0,02	0,0787	0,0767	0,0797
0,1 —0,01	0,0800	0,0780	0,0818
0,02—0,002	0,0843	0,0843	0,0844
0,01—0,001	0,0861	0,0847	0,0853.

Angesichts der Versuchsfehler von 1—2 Tausendstel Volt ist die Uebereinstimmung sehr befriedigend.

II.

$ZnBr_2$ — HgBr- und $ZnBr_2$ — AgBr-Ketten.

Konzentration des $ZnBr_2$	Beobacht. elektrom. Kr. von $ZnBr_2$ — HgBr	Beobacht. elektrom. Kr. von $ZnBr_2$ — AgBr	Berechn. elektrom. Kr. in Volt
0,2 —0,02	0,0793	0,0793	0,0797
0,1 —0,01	0,0808	0,0802	0,0818
0,02—0,002	0,0860	0,0852	0,0844
0,01—0,001	0,0863	0,0858	0,0853.

Bei Ersatz von Zink und Chlorzink durch Kadmium und Chlorkadmium konnten die richtigen Werte für die elektromotorische Kraft nicht berechnet werden, da die Konzentrationen der Kadmiumionen nicht mit Sicherheit (aus Leitfähigkeitsbestimmungen) festgestellt werden konnten; denn das Chlorkadmium dissociiert nicht nur in $\overset{++}{Cd}$ und $\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{Cl}$, sondern in konzentrierteren Lösungen wahrscheinlich auch in $\overset{+}{CdCl}$ und $\overset{-}{Cl}$. Für die verdünnten Lösungen, wo nur die erste Art von Dissociation statt hat, stimmte übrigens die Rechnung mit dem Versuch.

III.

TlCl — HgCl-Ketten.

Konzentration des TlCl	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom. Kr.
0,0161—0,00161	0,102	0,114
0,008 —0,0008	0,100	0,115
0,0161—0,008	0,0328	0,033.

Die Versuchsfehler waren bei diesen Messungen grösser als früher.

IV.

$Zn SO_4$ — $Pb SO_4$-Ketten.

Konzentration des $Zn SO_4$	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom. Kr.
0,2 —0,02	0,0427	0,0453
0,1 —0,01	0,0440	0,0471
0,02—0,002	0,0522	0,0500

V.

$Zn SO_4$ — $Hg_2 SO_4$-Ketten.

Konzentration des $Zn SO_4$	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom Kr.
0,2—0,02	0,047—0,034	0,045
0,1—0,01	0,045—0,033	0,047.

Die oben angegebene Formel

$$\pi = \frac{n_i}{n_e} \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}$$

gilt nur, so lange die Löslichkeit des Depolarisators nicht in Betracht kommt. Ersetzt man z. B. in der Kalomelkette das für den vorliegenden Fall als unlöslich zu betrachtende Quecksilberchlorür durch das verhältnismässig leicht lösliche Thalliumchlorür, so ist zu beachten, dass die Konzentrationen der Zinkionen und der Chlorionen in den beiden Lösungen nicht mehr in dem gleichen Verhältnis stehen. Denn zu den aus dem Zinkchlorid stammenden Chlorionen kommen noch die zum Thalliumchlorür gehörigen, und zwar werden nach dem Massenwirkungsgesetz, nach dem das Produkt der Konzentrationen der Thallium- und Chlorionen in der gesättigten Lösung von Thalliumchlorür konstant sein muss, in der verdünnteren Lösung von Zinkchlorid mehr als in der konzentrierteren hinzukommen. Aus dieser Betrachtung ergiebt sich unter Berücksichtigung der ersten Ableitung, wenn p, p_1 die osmotischen Drucke bezw. Konzentrationen der Zinkionen und p', p_1' die der Chlorionen vorstellen,

$$2\varepsilon_0 \pi = RT \ln \frac{p}{p_1} + 2RT \ln \frac{p'}{p_1'}$$

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} + \ln \frac{p'}{p_1'}\right). \quad (1)$$

Allgemein

$$n_e \varepsilon_0 \pi = n_i RT \ln \frac{p}{p_1} + n_i' RT \ln \frac{p'}{p_1'},$$

wo n_i und n_i' die Anzahl Kationen und Anionen bezeichnen, die eine Molekel des Elektrolyten liefert, und n_e die Anzahl ε_0, die nötig sind, um eine Molekel des Elektrolyten aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung zu bringen.

Auch mit Hülfe der Lösungsdrucke der beiden in's Spiel kommenden Metalle (in der Kalomelkette Zink und Quecksilber) lassen sich die elektromotorischen Kräfte dieser Kette berechnen. Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich in diesem Fall aus den vier Potentialsprüngen zusammen, die an den Berührungsstellen von festem Metall und Flüssigkeit stattfinden. Bedeuten P_{Zn}, P_{Hg} die Lösungsdrucke von Zink und Quecksilber, p, p_1, p', p_1' die Konzentrationen der Zink- und Quecksilberionen in der konzentrierten und in der verdünnten Lösung, n_{Zn} und n_{Hg} die Wertigkeiten der Metalle, so ist, wenn man berücksichtigt, dass der Strom im Element von der verdünnten zur konzentrierten Lösung geht,

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\frac{1}{n_{Zn}} \ln \frac{P_{Zn}}{p_1} + \frac{1}{n_{Hg}} \ln \frac{p_1'}{P_{Hg}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{n_{Hg}} \ln \frac{P_{Hg}}{p'} + \frac{1}{n_{Zn}} \ln \frac{p}{P_{Zn}}\right)$$

oder gekürzt

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\frac{1}{n_{Zn}} \log \frac{p}{p_1} + \frac{1}{n_{Hg}} \log \frac{p_1'}{p'}\right).$$

$$= \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} + \ln \frac{p_1'}{p'}\right) \quad (2)$$

Formel (1) und (2) führen zu identischen Resultaten trotz ihrer scheinbaren Verschiedenheit. In (1) bezeichnet $\frac{p'}{p_1'}$ das Konzentrationsverhältnis aller negativen Ionen der Lösungen,

in (2) $\frac{p_1'}{p'}$ das Konzentrationsverhältnis der Kationen des Depolarisators. Nun ist zu berücksichtigen, dass wir es mit einer gesättigten Lösung des Depolarisators zu thun haben; demnach hat stets das Produkt der Konzentrationen der gesamten Anionen — die Anionen des eigentlichen Elektrolyts und des Depolarisators müssen ja stets gleichartig sein (z. B. $ZnCl_2$, $HgCl$) — und der Kationen des Depolarisators einen konstanten Wert, und die einzelnen Konzentrationen stehen in ganz bestimmter Beziehung. Sind z. B. Kationen und Anionen gleichwertig wie im angeführten Beispiel, so sind ihre beiden Konzentrationen in den Lösungen umgekehrt proportional zu einander; sind die Kationen einwertig, die Anionen zweiwertig, so sind die Konzentrationen der ersten den Quadraten der Konzentrationen der letzteren umgekehrt proportional u. s. w. So erklärt sich die Übereinstimmung beider Formeln.

Flüssigkeitsketten.

Schon bei Betrachtung der Konzentrationsketten habe ich darauf hingewiesen, dass mitunter an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten eine Potentialdifferenz auftritt. Diese Vermutung hegte man seit langer Zeit, doch konnte man zu keiner klaren Vorstellung über das Zustandekommen einer solchen gelangen. Sehr bekannt ist die Becquerel'sche Säure-Alkali-Kette. Taucht man zwei Platinelektroden, die mit einander in Verbindung stehen, in Säure und Alkali, so wird die Säure-Elektrode positiv, die andere negativ geladen, und man erhält eine je nach den Umständen schwankende Potentialdifferenz, die über 0,6 Volt betragen kann. Fälschlicherweise hat man früher als ihre Ursache die bei der Neutralisation von Basis mit Säure stattfindende Wärmetönung aufgefasst. In der That haben wir, wie vorher erörtert ist, in der Hauptsache eine Konzentrationskette vor uns, an beiden Elektroden haben wir den Sauerstoff der Luft und in der Säurelösung wenig, in der Alkalilösung viel $\bar{O}H$ Ionen. Da aber die Elektroden stets aus gewöhnlichem Platin bestanden, das nur wenig Gas aufzunehmen vermag, und bei dem ein Gleichgewichtszustand, der darin besteht, dass die Konzentration des im Platin gelösten Sauerstoffes gerade dem Drucke des Sauerstoffes in der Umgebung

entspricht, wie es beim platinierten Platin geschieht, praktisch nicht herstellbar ist, so giebt die Kette unsichere und schwankende Werte. Ein merkbarer Strom kann bei dieser Anordnung überhaupt nicht zu Stande kommen, da die Menge des im Platin gelösten Sauerstoffes ausserordentlich gering ist und nach Verbrauch sich nur äusserst langsam aus der Luft wieder ersetzt. Verunreinigungen mit anderen Gasen, wie mit Wasserstoff, werden auch noch von Einfluss auf die Potentialdifferenz sein.

Dass wir heutzutage über die Flüssigkeitsketten im Klaren sind, verdanken wir wiederum Nernst,[1]) der ihre Theorie zuerst entwickelte. Denken wir uns eine Lösung z. B. von Chlorwasserstoffsäure gegen eine verdünntere Lösung oder gegen reines Wasser geschaltet, so wird der Chlorwasserstoff in das Wasser hineindiffundieren. Nun sind die Wasserstoff- und die Chlorionen selbständige Teilchen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit von Orten höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes bewegen. Da die Wasserstoffionen schneller wandern, so wird die vordere Diffusionslinie bald aus Wasserstoffionen bestehen und, da diese Ionen positiv geladen sind, das Wasser, bezw. die verdünnte Lösung, positiv elektrisch werden, während die Lösung negative Ladung zeigt. In Folge der elektrostatischen Anziehung werden nun die positiven Wasserstoffionen in ihrem Lauf gehemmt, die negativen Chlorionen beschleunigt werden, und es wird sich ein Zustand herstellen, bei dem beide Ionen gleich schnell wandern. Die elektrostatische Anziehung und damit die Potentialdifferenz bleibt so lange bestehen, bis beide Lösungen homogen geworden sind. Die ungleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist demnach die Ursache für das Auftreten einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierter Lösungen.

Hat das negative Ion die grössere Wanderungsgeschwindigkeit, so wird die verdünnte Lösung offenbar negativ elektrisch werden, so dass als allgemein gültig ausgesprochen werden kann: Die verdünnte Lösung zeigt die Elektrizität des schneller wandernden Ions an.

Aber nicht nur qualitativ können wir uns über die Entstehung einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 129. 1889.

Flüssigkeiten Rechenschaft geben, sondern sie in vielen Fällen auch quantitativ berechnen und die Richtigkeit der Rechnung an der Erfahrung prüfen. Hierzu nehmen wir zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten, die mit einander in Berührung sind. Die Überführungszahl des positiven Ions sei n, die des negativen $1-n$. Leiten wir nun die Elektrizitätsmenge ε_0 von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung im Elektrolyt, so werden n positive Grammionen aus der konzentrierten in die verdünnte und gleichzeitig $1-n$ negative Grammionen aus der verdünnten in die konzentrierte Lösung wandern. Ist p die Konzentration der positiven und der negativen Ionen in der konzentrierten, p_1 die in der verdünnten Lösung, so ist die maximale Arbeit, wenn wir uns diesen Vorgang auf osmotischem Wege vollzogen denken,

$$n R T \ln \frac{p}{p_1} - (1-n) R T \ln \frac{p}{p_1} =$$

$$= (2n-1) R T \ln \frac{p}{p_1},$$

oder wenn wir $n = \frac{u}{u+v}$ setzen, wo u die Wanderungs-Geschwindigkeit des positiven, v die des negativen Ions bedeutet,

$$= \frac{u-v}{u+v} R T \ln \frac{p}{p_1}.$$

$$\text{Somit } \pi = \frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1} \qquad \text{(a)}$$

Ist u grösser als v, so geht der Strom von der konzentrierten zur verdünnten Lösung, ist v grösser als u, so geht er umgekehrt von der verdünnten zur konzentrierten im Element selbst. Ist endlich $u = v$, so ist keine Potentialdifferenz und demnach auch kein Strom vorhanden.

Nernst hat nun solche Flüssigkeitsketten hergestellt, in denen nur die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen zur Wirkung gelangten, und beobachtete und nach der eben abgeleiteten Formel berechnete elektromotorische Kraft mit einander verglichen. Folgende Anordnung war getroffen:

Quecksilber-Quecksilberchlorür — 0,1 n. Chlorkalium $\overset{\text{I.}}{—}$ 0,01 n. Chlorkalium $\overset{\text{II.}}{—}$ 0,01 n. Chlorwasserstoffsäure $\overset{\text{III.}}{—}$ 0,1 n. Chlorwasserstoffsäure $\overset{\text{IV.}}{—}$ 0,1 n. Chlorkalium — Quecksilberchlorür — Quecksilber.

Da die beiden Enden symmetrisch sind, heben sich die dort auftretenden Potentialdifferenzen auf, und wir haben nur die vier an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten vorhandenen in Rechnung zu ziehen. Nun ist zu beachten, dass auch für die Flüssigkeitsketten, soweit unsere Erfahrung reicht, der Satz gilt, dass es nur auf das Verhältnis, nicht auf die absoluten Werte der osmotischen Drucke, bezw. der Konzentrationen ankommt. (Nernst's »Superpositionsprinzip«, weil jedes System aus dem anderen durch n-fache Superposition entstanden gedacht werden kann.) Demnach ist die Potentialdifferenz von II gleich und entgegengesetzt der bei IV. Es bleiben also nur die beiden Potentialdifferenzen bei I und bei III übrig, und diese sind nach obiger Formel berechenbar. Sind u_1 und v_1 die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kalium- und Chlorionen, u_2 und v_2 ($= v_1$ in diesem Falle, da die negativen Ionen die gleichen sind) die Wanderungsgeschwindigkeiten der Wasserstoff- und der Chlorionen, so ist die Summe der Potentialdifferenzen

$$\pi = \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \cdot \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p'}{p_1'},$$

und da $\dfrac{p}{p_1} = \dfrac{p'}{p_1'}$: $\pi = \left(\dfrac{u_1 - v_1}{u_2 + v_1} - \dfrac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}\right) \dfrac{RT}{\varepsilon_0} \ln \dfrac{p}{p_1}$.

p und p_1 sind die osmotischen Drucke bezw. Konzentrationen der Kalium- und Chlorionen in der konzentrierteren und verdünnteren Chlorkaliumlösung, p' und p_1' die der Wasserstoff- und Chlorionen in den entsprechenden Chlorwasserstoffsäurelösungen. Beobachtet wurde $\pi = -0{,}0357$, weil der Strom die Kette in der Richtung von IV nach I durchfloss und wir bei der Ableitung den Strom als positiv genommen haben, der in der Kette von der konzentrierteren zur verdünnteren Chlorkaliumlösung geht. Berechnet mit Berücksichtigung der unvollständigen Dissociation wurde ein um ca. 10 % abweichender Wert.

Nach Formel (a) lässt sich nur die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierten Lösungen eines und desselben binären Elektrolyten berechnen.

Haben wir es mit einem Elektrolyten zu thun, der ungleichwertige Ionen liefert, so gilt die Formel

$$\pi = \frac{\frac{u}{n} - \frac{v}{n'}}{u + v} \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}, \qquad \text{(b)}$$

in der n die Wertigkeit des positiven und n' die des negativen Ions bedeutet.

Kommen zwei verschiedene binäre Elektrolyte zusammen, z. B. Chlorkalium und Chlorwasserstoffsäure, so wird die Rechnung schwierig. Nur für den Fall, dass die Gesamtkonzentrationen der Ionen in den beiden Lösungen gleich sind, gelangt man zu folgendem einfachen Ausdruck:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{u' + v''}{u'' + v'}, \qquad \text{(c)}$$

wo u' und v' zu den Ionen des einen, u'' und v'' zu denen des anderen Elektrolyten gehören.

Noch schwieriger gestaltet sich die Rechnung, wenn der eine Elektrolyt mehrwertige Ionen enthält. Sind sämtliche Ionen der beiden binären Elektrolyte mehr- und dabei gleichwertig, so gilt

$$\pi = \frac{RT}{n\,\varepsilon_0} \ln \frac{u' + v''}{u'' + v'}. \qquad \text{(d)}$$

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass für Flüssigkeitskombinationen im allgemeinen ein Spannungsgesetz, wie es von Volta für die Metalle aufgestellt ist, nicht besteht. Dies geht schon aus der Thatsache hervor, dass die auf Seite 155 angegebene und von Nernst gemessene Flüssigkeitskette einen Strom giebt. Ein nur aus Metallen bestehender Stromkreis liefert uns bei konstanter Temperatur niemals einen elektrischen Strom; ordnen wir dagegen obige Flüssigkeitskette unter Fortlassung von Quecksilber und Quecksilberchlorür kreisförmig an, so dass wir nebenstehendes Gebilde bekommen, so erhalten wir einen

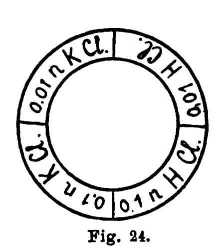


Fig. 24.

Strom von der früher berechneten Stärke. Durch Induktionswirkungen könnte man seine Existenz nachweisen. Der Strom dauert so lange, bis sich die verschiedenen Ionenkonzentrationen ausgeglichen haben.

Nur für verschieden konzentrierte und hinter einander geschaltete Lösungen eines und desselben Elektrolyten gilt das Spannungsgesetz. Man kann sich davon überzeugen, indem man die an den verschiedenen Berührungsstellen auftretenden Potentialdifferenzen addiert. Man bekommt dann als Summe einen Wert, der dem gleich ist, den man beim unmittelbaren Zusammenbringen der ersten und letzten Lösung erhält. Die Zwischenglieder spielen demnach in diesem Falle keine Rolle.

Bei der Besprechung der Konzentrationsketten haben wir die Verhältnisse meistens so gewählt, dass die an den Berührungsstellen auftretenden Potentialdifferenzen zu vernachlässigen sind. Unter diesen Umständen ist die elektromotorische Kraft, wenn ein Metall in zwei verschieden konzentrierte Lösungen seiner Salze taucht, wie wir früher gesehen haben:

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo die Buchstaben die gewöhnliche Bedeutung haben. Zu dieser Formel waren wir gelangt durch Summierung der an den beiden Elektroden auftretenden Potentialunterschiede, also mit Benutzung des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes. Bei der Summierung hob sich dann der Lösungsdruck, der doch an den beiden gleichartigen Metallelektroden denselben Wert hat, heraus, und obiger Ausdruck blieb übrig.

Aber noch auf einem anderen Wege ohne Hülfe des Begriffes des Lösungsdruckes, auf dem sogenannten rein energetischen Wege konnten wir zur Kenntnis von π gelangen. Ohne uns eine nähere Vorstellung von der Art, wie der elektrische Strom und eine Potentialdifferenz zu Stande kommen, zu machen, betrachteten wir nur den Zustand der zu untersuchenden Kombination vor und nach dem Hindurchgehen einer bestimmten Elektrizitätsmenge, berechneten die maximale Arbeit, die wir gewinnen konnten, wenn wir auf osmotischem Wege aus dem Anfangs- in den Endzustand übergingen, und setzten diese der elektrischen Energie gleich. Die auf beide Arten erhaltenen Werte von π stimmten ausnahmslos überein.

Wir wollen jetzt weiter die Probe machen, ob auch in den Fällen, dass an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine Potentialdifferenz auftritt, die beiden Betrachtungsweisen die gleichen Resultate liefern, und wählen hierzu die Konzentrationskette Zink — Zinkchlorid (konz.) — Zinkchlorid (verd.) — Zink.

1. Berechnung von π mit Hülfe des elektrolytischen Lösungstension.

Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich aus drei Potentialsprüngen zusammen: den beiden an den Elektroden und dem Potentialsprung an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. Die Summe der beiden ersten ist

$$\pi_{1,2} = \frac{RT}{2\,\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}.$$

p ist der osmotische Druck der Zinkionen in der konzentrierten, p_1 der in der verdünnten Lösung. $2p$ und $2p_1$ sind die entsprechenden Drucke der Chlorionen.

Der dritte Potentialsprung berechnet sich nach Formel (b) auf Seite 156 und ist

$$\pi_3 = \frac{\frac{u}{2} - \frac{v}{1}}{u+v} \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Zink- und Chlorionen vorstellen.

Die Summe ist:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1} \left(\frac{1}{2} - \frac{u - 2v}{2(u+v)}\right) = \frac{3v}{2(u+v)} \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}$$

oder, wenn man die Überführungszahlen einführt, $n = \frac{u}{u+v}$ und $1 - n = \frac{v}{u+v}$:

$$\pi = \frac{3(1-n)}{2\,\varepsilon_0} RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

π_3 muss von $\pi_{1,2}$ abgezogen werden, da für den π_3 darstellenden Ausdruck die Rechnung so geführt ist, als ob der Strom von der konzentrierten zur verdünnten Lösung ginge (siehe S. 155), während bei $\pi_{1,2}$ der Strom von der verdünnten zur konzentrierten Lösung in der Kette selbst fliesst.

2. Machen wir die Berechnung auf rein energetischem Wege, so verfahren wir dabei ganz analog den auf Seite 135 gegebenen Entwickelungen. Lassen wir $2\varepsilon_0$ durch den Stromkreis gehen, so kommt zu der verdünnten Lösung ein Grammion Zink hinzu, aus der konzentrierten wird die gleiche Menge ausgeschieden. Ausserdem wandert, wenn n die Überführungszahl der Zinkionen ist, die Menge n Grammionen aus der verdünnten in die konzentrierte Lösung. Insgesamt ist die verdünnte Lösung um $(1-n)$ Grammionen Zink reicher, die konzentrierte um ebensoviel ärmer geworden. Gleichzeitig ist aber auch die den $(1-n)$ Zinkionen äquivalente Menge Chlorionen aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung gewandert. Wir können also sagen: die Mengen $(1-n)$ Zinkionen und die äquivalente Menge Chlorionen sind aus der konzentrierteren Lösung in die verdünntere herübergelangt. Für die Zinkionen ist die maximale osmotische Arbeit

$$(1-n)\, RT \ln \frac{p}{p_1},$$

für die äquivalente Menge Chlorionen, da auf ein Zinkion zwei Chlorionen kommen,

$$2\,(1-n)\, RT \ln \frac{p}{p_1},$$

zusammen

$$3\,(1-n)\, RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Die elektrische Energie ist $2\varepsilon_0\pi$, demnach

$$\pi = \frac{3\,(1-n)}{2\varepsilon_0}\, RT \ln \frac{p}{p_1},$$

in Übereinstimmung mit dem ersten Ausdruck.

Andererseits gewährt uns diese Übereinstimmung ein Mittel, zur Kenntnis der Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle von Flüssigkeiten zu gelangen. Man braucht nur die Summe der an beiden Elektroden auftretenden Potentialsprünge von der nach der rein energetischen Methode berechneten elektromotorischen Kraft der ganzen Kette abzuziehen, um den gewünschten Wert zu haben.

Allgemeine Betrachtungen über Konzentrations- und Flüssigkeitsketten.

Sämtliche bisher besprochene Ketten haben das Gemeinsame, dass die gelieferte elektrische Energie nicht aus chemischer Energie erzeugt wird. Denn stets fand nur ein Übergang von einem höheren Druck zu einem niederen statt, und thut dies ein gasförmiger oder gelöster Stoff, so ändert sich sein Energieinhalt nicht. Aus der unveränderten inneren Energie kann also auch nicht die geleistete Arbeit stammen. Diese stammt aus der Wärme der Umgebung. Die bisher besprochenen galvanischen Elemente stellen uns demnach nur Maschinen dar, die die Wärme der Umgebung in elektrische Energie umwandeln.

Nach der allgemein gültigen v. Helmholtz'schen Formel ist (siehe Seite 114)

$$\varepsilon_0 \pi - Q = \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT};$$

nun ist in diesem Falle Q, die chemische Wärmetönung, Null, folglich ist

$$\varepsilon_0 \pi = \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}$$

oder

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dT}; \quad \pi = T \frac{d\pi}{dT}.$$

Integriert ergiebt dies

$$\ln \pi = \ln T + k$$

oder

$$\frac{\pi}{T} = k'.$$

Die Änderung der elektromotorischen Kraft dieser Ketten mit der Temperatur wird dargestellt durch das Verhältnis der betreffenden elektromotorischen Kraft zu der zugehörigen absoluten Temperatur; die elektromotorische Kraft dieser Kette ändert sich proportional der Temperatur; beim Gebrauch kühlt sich die Kette, da sie alle Wärme aus der Umgebung aufnehmen muss, natürlich ab.

Zu diesem Ergebnis gelangen wir auch noch auf anderem Wege. Die elektromotorische Kraft einer der früher besprochenen Konzentrations- oder Flüssigkeitsketten ist allgemein

$$\pi = x \cdot \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}, \tag{a}$$

woraus

$$\frac{\pi}{T} = x \frac{R}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}. \tag{b}$$

Differenzieren wir nach T, so erhalten wir

$$\frac{d\pi}{dT} = x \frac{R}{\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}, \tag{c}$$

wenn wir x und $\ln \frac{p}{p_1}$ für »ideale Lösungen« als angenähert unabhängig von der Temperatur betrachten.

Durch Kombination mit (b) erhalten wir wiederum

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dT}.$$

Nun ist aber wohl zu beachten, dass die elektromotorischen Kräfte nur für den Fall streng richtig berechnet sind, dass einmal die Lösungen so verdünnt sind, dass die Gasgesetze gelten. Denn unter dieser Voraussetzung sind die maximalen Arbeiten berechnet worden. Sodann muss sich auch die gesamte Energie als elektrische gewinnen lassen. Da nun beides in Wirklichkeit nur mehr oder weniger angenähert der Fall ist, so können auch die beobachteten elektromotorischen Kräfte mit den berechneten nicht vollkommen übereinstimmen. Namentlich in Betreff des ersten Punktes entfernt man sich mitunter nicht unerheblich von der Wirklichkeit. Ein Beweis dafür ist, dass man nicht selten mit Lösungen arbeitet, die beim Vermischen eine beträchtliche Wärmetönung ergeben, die also keineswegs mehr ideal sind. Das Q in der v. Helmholtzschen Formel ist demnach für diese Lösungen nicht Null, und es kann nicht mehr die Beziehung gelten

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dT}.$$

Aus den soeben angestellten Beobachtungen sehen wir weiterhin, dass es als nicht sachgemäss erscheint, die bei den

Konzentrationsänderungen auftretenden Wärmetönungen etwa als die Quelle und die Ursache für die elektrische Energie hinzustellen. Bei der Konzentrationskette z. B. Platinschwarz mit Wasserstoff — Basis — Säure — Platinschwarz mit Wasserstoff beruht die elektromotorische Kraft der Kette im wesentlichen auf den Konzentrationsverschiedenheiten der $\overset{+}{H}$-Ionen in den beiden Lösungen; der an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten erfolgende Vorgang der Neutralisation kann demnach nicht als massgebend für die elektromotorische Kraft der Kette angesehen und darf nicht etwa als hauptsächlichste Ursache für letztere betrachtet werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse für die Ketten, bei denen die eine Elektrode mit unlöslichem Salze bedeckt ist, z. B. Quecksilber — Quecksilberchlorür mit Chlorkalium — Quecksilberoxydulnitrat — Quecksilber. Hier hat der Vorgang der Auflösung des Quecksilberchlorürs direkt mit der Erzeugung der elektromotorischen Kraft nichts zu thun.

Thermoketten. Spannungsgesetz.

Im Anschluss an die soeben behandelten sei mit einigen Worten der Thermoketten gedacht. Auch bei diesen wird Wärme in elektrische Energie verwandelt, jedoch geschieht die Umwandlung in Folge der Erzeugung einer Temperaturdifferenz. Bei den Konzentrationsketten wird ja Wärme von konstanter Temperatur in elektrische Energie verwandelt. Man darf diese Thatsache nicht als eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes auffassen. Nach ihm darf nur bei einem Kreisprozess keine Wärme bei konstanter Temperatur in Arbeit umgesetzt werden, bei sonstigen Vorgängen kann dies sehr wohl geschehen.

Der Potentialsprung an einer Elektrode wird dargestellt durch den Ausdruck

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P}{p},$$

er ist demnach proportional der absoluten Temperatur. Habe ich etwa die Anordnung Zink — Zinksulfat — Zink, so giebt diese bei konstanter Temperatur keine elektrische Energie,

weil die beiden in Frage kommenden Potentialsprünge einander gleich und entgegengerichtet sind. Erwärme ich die Berührungsstelle der einen Elektrode mit der Flüssigkeit, so ändert sich der zugehörige Potentialsprung, und es entsteht ein Strom. Da auch die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretende Potentialdifferenz proportional der absoluten Temperatur ist, so ist sofort verständlich, dass nachstehende kreisförmige Anordnung ebenfalls einen Strom liefert:

Lösung von der Konzentration C_1 T_1
» » » » C_2 T_2
» » » » C_1

Da jedoch der osmotische Druck und der Lösungsdruck, mitunter auch die Überführungszahlen Funktionen der Temperatur sind, so ist eine Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Thermokette ohne weiteres nicht möglich. Wegen näherer Einzelheiten verweise ich auf die Originalarbeit von Nernst (Zeitschr. physik. Chem. 4, 169. 1889), dem wir diese Theorie verdanken.

Wichtiger als diese Thermoketten sind für uns die, bei denen nur Leiter erster Klasse im Stromkreise vorhanden:

Metall 1 — Metall 2 — Metall 1.
T_1 T_2

Die Messung ihrer elektromotorischen Kraft bei bekanntem Temperaturunterschied der beiden »Lötstellen« setzt uns nämlich in Stand, die zwischen zwei Metallen wirklich bestehende Potentialdifferenz numerisch festzustellen. Da es sich bei einer Thermokette nur um Umwandlung von Wärme in elektrische Energie handelt, gilt nach Seite 160

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dP}; \pi = T\frac{d\pi}{dT},$$

und zwar gilt diese Beziehung für die ganze Kette sowie auch für jeden einzelnen Potentialsprung, denn wir können uns ja jederzeit eine Kette denken, in der nur der betreffende einzelne Potentialsprung vorhanden ist. Wir brauchen also nur die Änderung des an der Berührungsstelle zweier Metalle stattfindenden Potentialsprunges mit der Temperatur, d. i.

$$\frac{d\pi}{dT},$$

zu kennen, um π, d. h. den Potentialsprung zwischen den beiden Metallen bei der bekannten Temperatur T, berechnen zu können. Dieser Wert $\frac{d\pi}{dT}$ wird mir aber unmittelbar durch die elektromotorische Kraft einer Thermokette geliefert, die aus den beiden Metallen besteht, und in der die eine Lötstelle die Temperatur T, die andere die Temperatur $T + dT$ hat; denn herrscht die konstante Temperatur T, so ist die gesamte elektromotorische Kraft Null, weil die beiden Potentialsprünge gleich und entgegengerichtet sind. Nur dadurch, dass sich der eine Potentialsprung mit der Temperaturänderung ändert, bekommt die elektromotorische Kraft einen bestimmten Wert, nämlich den der Änderung des Potentialsprunges. Und für $dT = 1$ ist die elektromotorische Kraft der Thermokette direkt $= d\pi$.

Die Rechnung ergiebt für π sehr kleine Werte bei den verschiedensten Metallkombinationen, bei einigen in maximo wenige Hundertstel Volt, bei Zimmertemperatur. Auf letztere Metalle, bezw. Metallegierungen ist bei der Herstellung von Thermosäulen besonders zu achten. Somit steht auch dies Ergebnis mit unserer Annahme, dass in den meisten Ketten der Hauptsitz der elektromotorischen Kraft an der Berührungsstelle von Elektrode und Flüssigkeit zu suchen ist, im besten Einklang.

Für die kleinen zwischen den Metallen bestehenden Potentialunterschiede muss das Spannungsgesetz gelten, d. h. eine nur aus Metallen bestehende Kette darf bei konstanter Temperatur keine elektrische Energie liefern. Dies erfordert der zweite Hauptsatz der Energetik. Denn wir würden beliebige Wärmemengen von konstanter Temperatur in Arbeit umsetzen können, ohne irgend eine Änderung des Systems, was so viel hiesse, als dass durch einen Kreisprozess Wärme in Arbeit umgesetzt wäre. Denn das Charakteristische eines Kreisprozesses ist ja, dass der Endzustand dem Anfangszustand gleicht und somit das System ungeändert ist. Durch das Bestehen dieses Spannungsgesetzes wird jedoch nicht das von Volta aufgestellte erklärt, denn es handelt sich bei dem letzteren um viel grössere Kräfte. Volta dachte sich ja die an der Berührungsstelle von Metall und Flüssigkeit auftretenden Potentialsprünge an die Berührungsstelle der Metalle verlegt. Um sein Gesetz zu bestätigen, müssen wir also nachweisen, dass für die an der

Berührungsstelle von Metallen und Flüssigkeiten auftretenden Potentialsprünge ein solches Gesetz gilt.

Wir werden in den folgenden Kapiteln sehen, dass zwischen einem Elektrolyten und einem Metall (theoretisch) ein ganz bestimmter Potentialsprung besteht. Erhält etwa Zink in Berührung mit einem Elektrolyten, der das Potential Null haben mag, das Potential 3, Kadmium 2, Kupfer 1, so muss nach dem Spannungsgesetz die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Zink gleich der zwischen Kupfer und Kadmium + der zwischen Kadmium und Zink sein, was auch nach obigem Satz der Fall ist. Das Spannungsgesetz kann also als gültig betrachtet werden. Eine sehr genaue Messung mit dem Elektrometer würde mir jedoch kleine Abweichungen ergeben, weil ich mit dem Metall des Elektrometers in allen Fällen ein anderes Metall in Berührung bringe und somit eine andere, wenn auch sehr kleine Potentialdifferenz noch hinzubekomme. In ähnlicher Weise zeigt sich das Spannungsgesetz als angenähert gültig für galvanische Ketten. Die Anordnung Zink—Zinksulfat—Kupfersulfat—Kupfer sollte nach ihm die gleiche elektromotorische Kraft zeigen wie die Anordnung Zink — Zinksulfat — Kadmiumsulfat — Kadmium — Kadmiumsulfat — Kupfersulfat — Kupfer, Zink- und Kupfersulfat natürlich in beiden Fällen in ungeänderter Konzentration. Es ist dies jedoch nur ausnahmsweise streng der Fall; die meistens an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen machen das Gesetz zu einem angenähert gültigen.

Dass bei reinen Flüssigkeitsketten nur in einem bestimmten Fall das Spannungsgesetz gilt, ist schon früher besprochen worden.

Chemische Ketten.

Wir wollen von den bisher besprochenen Ketten die »chemischen Ketten« unterscheiden, in denen chemische in elektrische Energie umgewandelt wird. Ein Typus für diese Art von Ketten ist das oft erwähnte Daniell-Element: Zink — Zinksulfat — Kupfersulfat — Kupfer. Bei der Bethätigung dieses Elementes geht Zink aus dem metallischen in den Ionen- und Kupfer aus dem Ionen- in den metallischen Zustand über. Bei diesem Vorgang findet, im Gegensatz zu den idealen Konzentrationsketten, eine Änderung der

inneren Energie des Elementes statt, und die Energiedifferenz kann als die Hauptquelle der entstehenden elektrischen Energie gelten. Statt positive Ionen an der einen Elektrode ein- und an der anderen austreten zu lassen, können wir auch den negativen Ionen diese Rolle zuerteilen. Die Kette — platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff — Kalilauge — Chlorkalium — platiniertes Platin umgeben von Chlor — lässt (je nach den Umständen kann der Strom auch umgekehrt gehen) in der Kalilauge Hydroxylionen entstehen und aus der Chlorkaliumlösung Chlorionen in »gewöhnliches« Chlor übergehen.

Schliesslich können gleichzeitig an der einen Elektrode positive, an der anderen negative Ionen sich bilden. Die Kette — Zink — Zinksulfat — Chlorkalium — platiniertes Platin umgeben von Chlor — verwirklicht diesen letzteren Fall. Zu berücksichtigen wird bei all diesen Ketten die etwaige an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende Potentialdifferenz sein.

Die elektrische Energie können wir, wie schon früher erwähnt, einmal vermittelst der von Helmholtz'schen Formel aus der Wärmetönung des chemischen Vorganges und dem experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten berechnen. Das Element soll bei seiner Bethätigung die maximale Arbeit, die bei der im Element vor sich gehenden Zustandsänderung gewonnen werden kann, in Gestalt von elektrischer Energie liefern. Diese Arbeit steht eben mit der im Kalorimeter messbaren Wärmetönung des entsprechenden chemischen Vorganges in dem durch die v. Helmholtz'sche Formel gegebenen Zusammenhang. Nun giebt es, wie die Formel lehrt, Elemente, in denen die Änderung, die die innere oder chemische Energie erleidet, gerade gleich der gewonnenen elektrischen Energie ist. Wir können diese als Maschinen auffassen, die derart betrieben werden, dass die ganze hinein gesteckte Energie in eine andere Energieart transformiert werden kann. Sodann giebt es Elemente, in denen nur ein Teil der chemischen Wärme in elektrische Energie umgesetzt wird; es sind diese den Maschinen mit einem solchen Betriebe zu vergleichen, dass nur ein Teil der hinein gesteckten Energie in eine andere Energieart transformiert wird und der Rest stets als Wärme verloren geht. Schliesslich kennen wir eine dritte Art von Elementen, die mehr

elektrische Energie liefern als der von der chemischen Energie der im Element sich abspielenden Vorgänge herrührende Betrag ausmacht. Diese Elemente stellen Maschinen vor, die neben der Umwandelung der hinein gesteckten Energie noch Wärme aus der Umgebung in 'Arbeit umwandeln. Denken wir uns bei dieser letzten Art den Anteil Arbeit, der aus der Wärme der Umgebung gewonnen wird, immer grösser werden, so kommen wir schliesslich zu Ketten, bei denen ebenfalls wie bei den Konzentrationsketten die innere Energie ungeändert bleibt und nur Wärme aus der Umgebung umgewandelt wird, und es würde einigermassen fraglich sein, ob man solche Ketten noch als chemische bezeichnen wollte. Ein ganz scharfer Unterschied zwischen chemischen und nicht chemischen Ketten existiert, wie aus diesen Auseinandersetzungen ersichtlich ist, nicht, die Ketten gehen in einander über. Wir haben jedoch insofern das Recht zu dieser Unterscheidung, als wir, soviel ich weiss, nur (bei gleicher Temperatur arbeitende) Ketten kennen, in denen der chemische Vorgang stark in den Vordergrund tritt — ausser den vorher besprochenen Flüssigkeits- und Konzentrationsketten, bei denen kein chemischer Vorgang massgebend ist. Wo bei letzteren solcher auftrat, haben wir gesehen, dass er für die Erzeugung der elektromotorischen Kraft ohne Bedeutung ist, worüber uns freilich die v. Helmholtz'sche Formel allein, da sie zu allgemein ist, keinen Aufschluss gegeben hätte.

Führen wir wiederum den Hülfsbegriff des elektrolytischen Lösungsdruckes ein, so ist für die Daniell'sche Kette die elektromotorische Kraft durch folgenden Ausdruck gegeben (siehe Seite 124):

$$\pi = \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'} = \frac{RT}{2\varepsilon_0} \left(\ln \frac{P}{p} - \ln \frac{P'}{p'} \right).$$

Von der Potentialdifferenz zwischen den beiden Flüssigkeiten, die sehr gering gemacht werden kann, sehen wir ab.

Wir haben bei Aufstellung der Formel angenommen, dass der Strom vom Zink durch die Lösung zum Kupfer geht. Wäre dies in Wirklichkeit nicht der Fall, so würden wir bei der Differenzbildung der einzelnen Potentialsprünge in der angegebenen Weise für π einen negativen Wert erhalten, was eben hiesse, dass der Strom umgekehrt ginge. Denn ob P

nicht etwa kleiner ist als p, wodurch der erste Ausdruck negativ, und ob P' nicht etwa kleiner ist als p', wodurch der zweite Ausdruck positiv würde, können wir von vornherein nicht wissen und brauchen uns auch nicht darum zu kümmern. Wenn wir in einem Stromkreis, in dem die Elektroden nur positive Ionen liefern, die gesamte elektromotorische Kraft aus der Summe der einzelnen Potentialsprünge zusammensetzen wollen, so brauchen wir nur für jede Elektrode den Ausdruck

$$k \ln \frac{P}{p}$$

aufzustellen, diese Ausdrücke hinter einander zu schreiben, willkürlich die Stromrichtung zu bestimmen, und die Ausdrücke mit dem + Zeichen zu versehen, deren zugehörige Elektrode beim Hindurchgehen des Stromes positive Ionen liefert, die jedoch, an deren zugehöriger Elektrode positive Ionen verschwinden, mit dem — Zeichen. Die Gesamtsumme ergiebt dann den gesuchten Wert.

Für die Ketten bezw. Kettenreihen mit nur negative Ionen liefernden Elektroden haben wir die Ausdrücke mit dem + Zeichen zu versehen, an deren zugehörigen Elektroden negative Ionen verschwinden, und die anderen mit dem — Zeichen. Für die Kette — platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff — Kalilauge — Chlorkalium — platiniertes Platin umgeben von Chlor — nehmen wir an, dass der Strom d. h. die positive Elektrizität von der Sauerstoffelektrode durch die Flüssigkeit zur Chlorelektrode geht; dann ist

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\ln \frac{P}{p} - \ln \frac{P'}{p'}\right),$$

wo P, p den Lösungsdruck des Chlors bezw. den osmotischen Druck der Chlorionen, P', p' den Lösungsdruck des Sauerstoffes bezw. den osmotischen Druck der Hydroxylionen bedeuten.

Sind endlich beide Arten von Elektroden vorhanden, so muss man, um sich vor Verwechselungen zu hüten, besonders aufpassen. Es werden dann die Ausdrücke mit dem + Zeichen versehen, deren zugehörige Elektrode positive Ionen liefert oder an der negative Ionen verschwinden, und die mit dem — Zeichen, deren Elektrode negative Ionen liefert oder an der

positive verschwinden. So ist die elektromotorische Kraft der Anordnung Zink — Zinksulfat — Chlorkalium — platiniertes Platin umgeben von Chlor — platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff — Kalilauge — Kupfersulfat — Kupfer, wenn wir annehmen, dass der Strom vom Zink durch die Lösungen zum Kupfer geht,

$$\pi = \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} + \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'} - \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P''}{p''} - \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{P'''}{p'''}$$

$$= \frac{RT}{2\varepsilon_0} \left(\ln \frac{P}{p} - \ln \frac{P'''}{p'''}\right) + \frac{RT}{\varepsilon_0} \left(\ln \frac{P'}{p'} - \ln \frac{P''}{p''}\right).$$

P, P', P'', P''' sind die Lösungsdrucke von Zink, Chlor, Sauerstoff, Kupfer; p, p', p'', p''' die zugehörigen osmotischen Drucke.

Um thatsächlich die Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Kette auf diesem Wege ausführen zu können, bedürfen wir der Kenntnis der Lösungsdrucke. Um zu diesen zu gelangen, müssen wir irgend einen Potentialsprung π an den betreffenden Elektroden kennen, aus dem wir dann bei bekanntem osmotischem Druck die gesuchte Grösse ein für alle Mal bestimmen können, denn in der Formel

$$\pi = k \cdot \ln \frac{P}{p}$$

sind dann alle Werte ausser P bekannt.

Bestimmung einzelner Potentialunterschiede.

Durch die experimentellen Arbeiten von Lippmann über den Zusammenhang der Oberflächenspannung von in Schwefelsäure befindlichem Quecksilber mit der an der Berührungsstelle von Quecksilber und Elektrolyt vorhandenen Potentialdifferenz war die Grundlage zur Ermittelung der gesuchten Grösse geschaffen. Lippmann sprach das Hauptergebnis seiner Arbeit in folgendem Satze aus: Die Oberflächenspannung an der Berührungsfläche von Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure ist eine stetige Funktion von der elektromotorischen Kraft der Polarisation an derselben Oberfläche.

Später hat v. Helmholtz unter Benutzung der Theorie der elektrischen Doppelschichten die Lippmann'schen Ergebnisse dem Verständnis näher gebracht. Bringt man Quecksilber in Berührung mit einer Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure, so wird es positiv geladen. Der Grund kann darin gesucht werden, dass schon Quecksilberionen in dem benutzten Elektrolyten vorhanden sind und dass auch das reinste Quecksilber ein wenig Oxyd an seiner Oberfläche hat, das in die Flüssigkeit gebracht sofort Quecksilberionen liefert. Sodann sorgt auch der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff, wie Versuche von Warburg beweisen, für die Oxydierung d. h. die Überführung des Quecksilbers in den Ionenzustand. Vermöge seines ausserordentlich niedrigen Lösungsdruckes ladet sich aber das Quecksilber in einer auch nur wenig Ionen enthaltenden Lösung positiv.

In Folge der elektrostatischen Anziehung gruppiert sich nun eine Schicht negativer Ionen um die Quecksilberoberfläche, und wir haben eine elektrische Doppelschicht vor uns. (Siehe auch Seite 118.) Nehmen wir an, dass das Quecksilber »polarisierbar« ist, d. h. dass keine Ionen aus dem Quecksilber in die Lösung und umgekehrt treten können, eine Bedingung, die allerdings in Wirklichkeit nur angenähert erfüllt ist, und führen wir der Quecksilberoberfläche negative Elektrizität zu, so wird diese einen Teil der an der Oberfläche vorhandenen positiven fortnehmen und zugleich wird die Oberflächenspannung grösser werden. Denn sowohl die positiven Elektrizitätsmengen, die sich auf der Quecksilberoberfläche befinden, wie auch die negativen im Elektrolyt, stossen einander ab und bewirken dadurch eine Dehnung der Oberfläche, d. h. sie wirken der Oberflächenspannung entgegen. Wird ein Teil von ihnen fortgenommen, so wächst naturgemäss die Oberflächenspannung. Durch immer weiteres Zuführen negativer Elektrizität kann ich einen Zustand erreichen, bei dem die Doppelschicht verschwunden und die Oberfläche elektrisch neutral ist, und in diesem Zustand hat offenbar die Oberflächenspannung ihren Maximalwert erreicht. Wird noch mehr negative Elektrizität zugeführt, so ladet sich jetzt das Quecksilber negativ und bildet mit herantretenden positiven Ionen wiederum eine elektrische Doppelschicht von entgegengesetztem Charakter, und die Oberflächenspannung muss in Folge der gegenseitigen Abstossung

der auf der Oberfläche befindlichen Elektrizitätsmengen wieder abnehmen.

Was ich wissen will, ist die Potentialdifferenz, die durch die elektrostatische Anziehung der Doppelschicht bedingt wird, wenn das Quecksilber in gewöhnlichem Zustande in Schwefelsäure taucht. Um das Quecksilber gerade neutral zu machen, muss ich eine Potentialdifferenz aufwenden, die gleich der durch die elektrostatische Anziehung bewirkten ist. Die

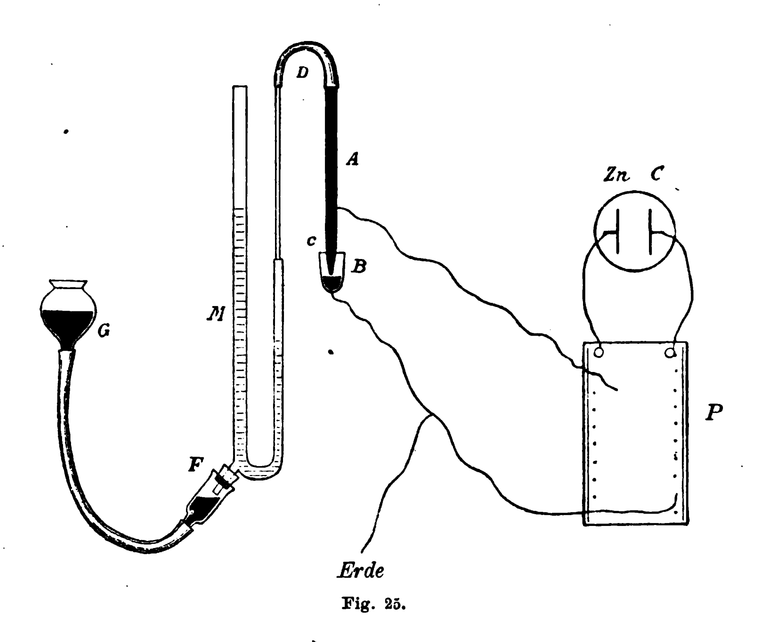


Fig. 25.

Potentialdifferenz demnach, bei der das Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers erreicht wird, wenn es in Verbindung mit dem negativen Pol einer Elektrizitätsquelle steht, stellt mir den gesuchten Wert dar. Das Quecksilber hat in diesem Fall die Potentialdifferenz Null gegen die Flüssigkeit, da eine Doppelschicht an seiner Oberfläche nicht vorhanden ist.

Die Ausführung des Versuches gestaltet sich nun im Prinzip einfach genug; auf die thatsächlich bei genauen Versuchen eintretenden Schwierigkeiten braucht hier nicht eingegangen

zu werden. Man kann sich vorstehender Anordnung, Fig. 25, bedienen.[1])

Die Kapillare *c* sowie der grösste Teil des Rohres *A*, das mit *c* durch ein Stück Gummischlauch verbunden ist, sind mit Quecksilber gefüllt. *c* taucht in das Gefäss *B*, das am Boden Quecksilber und darüber den Elektrolyten enthält. Die Beobachtung der Stellung des Quecksilbermeniskus in der Kapillare geschieht durch ein Mikroskop. Zur Ausübung des Druckes dient das Quecksilbergefäss *G*, das man nach Belieben heben und senken kann; es ist durch einen Schlauch mit dem Manometer *M* verbunden. Von letzterem führt ein gebogenes Glasrohr *D* direkt zu *A*, die Verbindungen sind durch kurze Schlauchstücke hergestellt. Als Manometerflüssigkeit kann, um die Empfindlichkeit der Ablesung zu steigern, Paraffinöl benutzt werden. Dann schaltet man noch ein kleines Gefäss *F*, das unten Quecksilber, oben Paraffinöl enthält, zwischen Manometer und Schlauch. *P* ist eine Anordnung zur Einschaltung beliebiger Potentialdifferenzen. (Siehe Seite 100).

Um den weiteren Vorgang zu verstehen, will ich daran erinnern, dass, wenn man in ein mit Wasser gefülltes Gefäss eine Kapillarröhre taucht, das Niveau in dieser höher steht als in der Umgebung. Wasser ist eine Flüssigkeit, die die Wandung benetzt. Bei Quecksilber, das dies nicht thut, steht der Meniskus in der Kapillare tiefer als in dem Gefäss, und bei einer Vergrösserung seiner Oberflächenspannung geht er noch tiefer herunter, d. h. er bewegt sich gegen den Druck der Quecksilbermasse. Denn nur auf diese Weise kann die Verkleinerung seiner Oberfläche, die eine Folge der vermehrten Oberflächenspannung ist, erfolgen.

Wird nun eine bestimmte Potentialdifferenz von der Elektrizitätsquelle entnommen, so wächst, wie vorher auseinandergesetzt, die Oberflächenspannung des Quecksilbers, das Quecksilber beginnt in der Röhre zu steigen, und ich muss vermittelst des Manometers einen bestimmten Druck ausüben, um den Meniskus an der früheren Stelle zu halten. Mit Vermehrung der Potentialdifferenz steigert sich auch der aufzuwendende Druck, und bei einer bestimmten Potentialdifferenz ist ein maximaler Druck zu verzeichnen, der bei weiterer

---

[1]) Zeitschr. physik. Chemie 15, 1. 1894.

Steigerung der ersten Grösse wieder abnimmt. Die dem maximalen Drucke entsprechende Potentialdifferenz ist die Potentialdifferenz, die das Quecksilber freiwillig in dem Elektrolyten zeigt.

Um nicht schwankende Werte zu erhalten, muss man von vornherein dem Elektrolyten etwas Quecksilbersalz zusetzen, damit man es mit einer bestimmten Konzentration der Quecksilberionen zu thun hat; denn von dieser ist ja der Potentialsprung des metallischen Quecksilbers abhängig. Dabei wird sich die Frage aufdrängen: Ja, wenn Quecksilberionen in genügender Anzahl vorhanden sind, bekomme ich dann nicht eine unpolarisierbare Elektrode? Wie darf ich dann noch von der annähernd vollkommenen Polarisierbarkeit sprechen? Nun ist folgendes wohl zu beachten: Durch den Zusatz von etwas Quecksilberionen mache ich die im Gefässe *a* befindliche Quecksilbermasse zu einer sehr angenähert unpolarisierbaren Elektrode, die gegen den Elektrolyten in Folge dessen auch beim Einschalten von Potentialdifferenzen den gleichen Potentialsprung behält. Die in der Kapillare steckende Metallmasse kommt wegen ihrer kleinen Oberfläche nur mit einem kleinen Teil des Elektrolyten in unmittelbare Berührung. Es können demnach bei einem Stromstoss nur sehr wenig Quecksilberionen aus dem Elektrolyten in das metallische Quecksilber übertreten, neue können durch Diffusion in die an der Oberfläche gelegene Schicht — nur auf diese kommt es an — nur langsam nachdrängen, und so habe ich in diesem Falle angenähert eine »polarisierbare« Elektrode vor mir. Wie man sieht, spielen also die Grössenverhältnisse der beiden Quecksilberoberflächen eine ausschlaggebende Rolle. Gemessen wird weiterhin thatsächlich der an der grossen Quecksilberoberfläche stattfindende Potentialsprung, denn nur dieser hat einen konstanten Wert. Das in der Kapillare befindliche Quecksilber ändert, wenn es mit der unteren Quecksilbermasse in Verbindung steht, seine Oberflächenspannung stets so lange, bis es den gleichen Potentialsprung wie die untere Masse hat. Offenbar wird dies, wenn man statt des unteren reinen Quecksilbers ein unedles Amalgam, z. B. Kupferamalgam, verwendet und dem Elektrolyten etwas Kupfersalz zusetzt. Dies ist weniger positiv geladen, d. h. der Potentialsprung zwischen Metall und Flüssigkeit ist geringer. Das obere Quecksilber nimmt den gleichen

Potentialsprung an, und wenn ich nun fremde Potentialdifferenzen zuschalte, bedarf ich nur eines geringeren Wertes, um das Maximum der Oberflächenspannung zu erreichen, als bei reinem Quecksilber.

Noch eine zweite Methode giebt es, die zur Messung einzelner Potentialsprünge dienen kann. Das Prinzip derselben ist von v. Helmholtz klargestellt worden. Auf ihre Anwendbarkeit zu dem obengenannten Zweck wurde zuerst von Ostwald hingewiesen,[1]) und um ihre Ausbildung hat sich ausser Ostwald vorzugsweise Paschen Verdienste erworben.

Lässt man eine isolierte Quecksilbermasse durch eine Spitze in beständigem Strom in einen Elektrolyten tropfen, so darf das Quecksilber (im idealen Falle) gegen den Elektrolyten keine Potentialdifferenz zeigen. Quecksilber in einen Elektrolyten getaucht ladet sich, wie wir gesehen haben, positiv. Dadurch, dass man das Quecksilber abtropfen lässt, bewirkt man dauernd eine Vergrösserung der Quecksilberoberfläche; die Ladung des Quecksilbers muss sich über die ganze Fläche verbreiten, mit anderen Worten, man nähert die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Elektrolyt der Null. Helmholtz äussert sich über diesen Vorgang in folgender bezeichnenden Weise:

»Daraus schliesse ich, dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolierte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es — wäre z. B. das Quecksilber positiv — so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche positive Elektrizität aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre.«

Dass in der That auf diese Weise eine ziemlich vollständige Entladung des Quecksilbers erreicht wird, zeigte schon ein von A. König ausgeführter Versuch. Später ist dies auf anderem Wege bestätigt worden. Nebenstehende Figur 26 veranschaulicht den König'schen Versuch. Die Quecksilberkuppe *a*, die sich

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1, 583. 1887.

unter verdünnter Schwefelsäure befindet, ist durch einen Draht *c* mit dem aus einer Kapillarspitze in die Säure tropfenden Quecksilber leitend verbunden. In den Stromkreis ist ein Galvanometer *G* eingeschaltet. Dieses zeigt einen Ausschlag in dem Sinne, dass die positive Elektrizität mit dem abtropfenden Quecksilber mitgeführt wird, entsprechend den vorher gegebenen Auseinandersetzungen. Wird das Quecksilber durch das Abtropfen wirklich annähernd auf das gleiche Potential mit der Flüssigkeit gebracht, so muss auch die Quecksilberkuppe, die hier polarisierbar ist, das gleiche Potential bekommen und demnach die maximale Oberflächenspannung haben. Dies konnte durch Beobachtung vermittelst eines Ophthamometers festgestellt werden. Zum weiteren Beweise wurde irgend eine beliebig gerichtete schwache elektromotorische Kraft in den die Quecksilberkuppe mit dem Quecksilberstrahl verbindenden Draht eingeschaltet. Jedesmal sank die Oberflächenspannung, weil der Quecksilberkuppe dadurch eine gewisse Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit erteilt wurde. Zu erstreben ist auch bei dieser Anordnung möglichste »Polarisierbarkeit«, denn das Potential einer unpolarisierbaren tropfenden Elektrode könnten wir auf diese Weise nicht ändern.

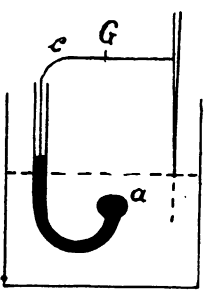


Fig. 26.

Durch diese beiden Methoden sind wir nun in Stand gesetzt, die gesamte elektromotorische Kraft der umkehrbaren Ketten in die Einzelwerte zahlenmässig zu zerlegen. Vermeide ich nach Möglichkeit durch passende Wahl der Elektrolyte und der Konzentration die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten mögliche Potentialdifferenz, so kann ich jeden Potentialsprung ermitteln, der an einer Elektrode in Berührung mit einer die gleichen Ionen (sonst bekommt man schwankende Werte) enthaltenden Flüssigkeit stattfindet. Ich ermittle entweder nach der »Druckmethode« die Potentialdifferenz, die Quecksilber z. B. in $^1/_1$ n. Chlorkaliumlösung, gesättigt mit Quecksilberchlorür, zeigt. Sodann verbinde ich diese Anordnung mit der, deren Potentialsprung ich wissen will. Ist dies etwa Silber in $^1/_1$ n. Silbernitratlösung, so bilde ich die Kette Quecksilber — $^1/_1$ n. Chlorkalium gesättigt mit Quecksilberchlorür — $^1/_1$ n. Silbernitrat — Silber und messe ihre elektromotorische

Kraft. Bringe ich bei diesem Wert die Potentialdifferenz von Quecksilber gegen Chlorkalium in Rechnung, so habe ich die gesuchte Grösse.

Oder ich verwende Quecksilber in Chlorkaliumlösung als »Tropfelektrode«, wodurch Quecksilber und Elektrolyt auf das gleiche Potential kommen, und messe nun die elektromotorische Kraft dieser Kette. Ihre elektromotorische Kraft rührt jetzt nur von dem Potentialsprung an der Silberelektrode her und stellt mir demnach letzteren dar. Ich kann auch, was häufig vorzuziehen ist, das Quecksilber direkt in den zweiten Elektrolyten tropfen lassen.

Die nach beiden Methoden gefundenen Werte stimmen befriedigend mit einander überein, doch ist noch eine Unsicherheit von einigen Hundertsteln Volt vorhanden, die wohl in den Messungsschwierigkeiten ihren Grund hat. Es ist gebräuchlich geworden, zur Bestimmung einzelner Potentialunterschiede sich einer sogenannten »Normalelektrode« zu bedienen (Fig. 27).[1]) Man überschichtet in einem Präparatglas von ca. 8 *cm* Höhe und 2 *cm* Durchmesser reines Quecksilber mit einer Schicht von Quecksilberchlorür und $^1/_1$ n. Chlorkaliumlösung. Ein doppelt durchbohrter, bequem passender Gummistopfen verschliesst das Gefäss. Durch die eine Bohrung geht in das Quecksilber hinein ein Glasrohr, in das unten zur Vermittelung der metallischen Leitung ein Platindraht eingeschmolzen ist; durch die andere Bohrung geht bis in die Flüssigkeit ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, an das sich ausserhalb ein Gummischlauch und weiterhin ein kleines mehrfach gebogenes Glasröhrchen, beide mit normaler Chlorkaliumlösung gefüllt, schliessen. Letzteres wird in die Flüssigkeit gehängt, deren Potential gegen eine Elektrode bestimmt werden soll, und die elektromotorische Kraft der so gebildeten Kette wird gemessen. Bildet Chlorkalium mit der anderen Flüssigkeit einen Niederschlag wie z. B. mit Silbernitrat, so wird eine indifferente Lösung, etwa Natriumnitrat, zwischengeschaltet. Die Wahl von Chlorkalium ist insofern zweckmässig, als beide Ionen des Elektrolyten nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen und demnach das Auftreten von Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte nicht begünstigen. Diese

[1]) Ostwald, Physiko-chemische Messungen S. 258.

letztere Potentialdifferenz bildet vielfach eine unangenehme Zugabe und verleiht den Einzelwerten auch eine Unsicherheit von mindestens mehreren Tausendsteln Volt, die aber unter Umständen auch wenige Hundertstel erreichen kann.

Als wahrscheinlichsten Wert für die Potentialdifferenz Quecksilber — Quecksilberchlorür in $^1/_1$ n. Chlorkalium pflegt

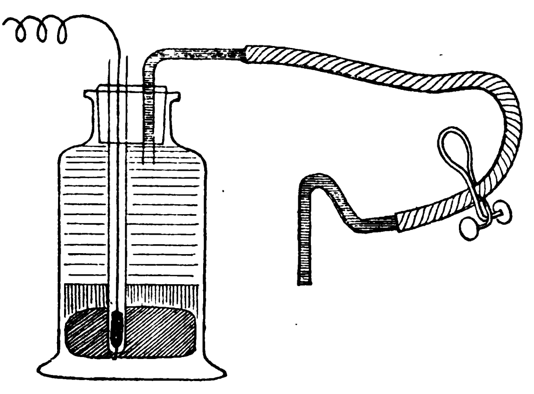


Fig. 27.

man z. Z. 0,56 Volt zu setzen. Und zwar haben die Quecksilberionen die Tendenz von 0,56 Volt, aus dem Ionenzustand in den metallischen überzutreten, das Metall wird also positiv, der Elektrolyt negativ elektrisch. Wir haben dies stets im Auge zu behalten, um die Rechnungen richtig ausführen zu können.

Wir wollen weiterhin das Potential des Metalles bezw. der Elektrode gleich Null setzen; und das Vorzeichen + oder — soll uns angeben, ob der Elektrolyt positiv oder negativ gegen die Elektrode ist.[1]) Wir müssen demnach sagen

Quecksilber — Quecksilberchlorür
in $^1/_1$ n. Chlorkalium = — 0,56 Volt.

Mit Hülfe dieses Wertes können wir nun leicht jeden anderen einzelnen Potentialsprung kennen lernen. Gesetzt,

[1]) In der Litteratur ist mitunter eine andere Bezeichnungsweise gebraucht; es ist von einigen Forschern das Zeichen + dem Potentialsprung beigelegt worden, bei dessen Bethätigung Ionen gebildet werden, gleichgültig ob dies positive oder negative Ionen sind. Obige Bezeichnungsweise ist für die Rechnung einfacher.

wir haben die Kette Zink — $^1/_1$ n. Zinksulfat — Quecksilberchlorür in $^1/_1$ n. Chlorkaliumlösung — Quecksilber gemessen, als elektromotorische Kraft 1,08 V. gefunden und zugleich gesehen, dass der Strom vom Zink durch die Lösung zum Quecksilber geht, und wollen den Wert für den Potentialsprung Zink — $^1/_1$ n. Zinksulfat wissen, so ist nach Seite 168 die elektromotorische Kraft der Kette

$$\pi = \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'}.$$

Hier bezieht sich P und p auf Zink, P' und p' auf Quecksilber.

$$\pi = 1{,}08;$$

$$\frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'} = -0{,}56,$$

also

$$1{,}08 = \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} + 0{,}56$$

und

Zink — $^1/_1$ n. Zinksulfat = + 0,52 Volt.

Das Zink hat das Bestreben, mit einer elektromotorischen Kraft von 0,52 Volt Ionen in die $^1/_1$ n. Lösung von Zinksulfat zu senden. Die Lösung wird positiv, das Zink negativ elektrisch.

Da diese Berechnung, wie ich aus meiner Unterrichtsthätigkeit weiss, anfangs Schwierigkeiten macht, so will ich noch zwei weitere Beispiele ausführen.

Die Messung der Kette Kupfer — $^1/_1$ n. Kupfersulfat — Quecksilberchlorür in $^1/_1$ n. Chlorkalium — Quecksilber ergab als elektromotorische Kraft 0,025 Volt, der Strom ging vom Quecksilber durch den Elektrolyten zum Kupfer. Es ist

$$\pi = -\frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} + \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'}.$$

Hier bezieht sich P und p auf Kupfer, P' und p' auf Quecksilber. Da $\pi = 0{,}025$ Volt und

$$\frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'} = -0{,}56 \text{ Volt}$$

ist, so folgt

$$0{,}025 = -\frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} - 0{,}56$$

und

Kupfer — $^1/_1$ n. Kupfersulfat = — 0,585 Volt.

Bei der Kette platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff unter Atmosphärendruck — $^1/_1$ n. Schwefelsäure — Quecksilberchlorür in $^1/_1$ n. Chlorkaliumlösung — Quecksilber ergab die Messung, dass der Strom vom Quecksilber durch den Elektrolyten zum Sauerstoff ging, und eine elektromotorische Kraft von 0,75 Volt vorhanden war. Da

$$\pi = -\frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} + \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'},$$

wo P und p auf Sauerstoff, P' und p' auf Quecksilber Beziehung haben, und zwei Werte von den dreien wiederum bekannt sind:

$$0,75 = -\frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} - 0,56,$$

so ist Sauerstoff (unter Atmosphärendruck) — $^1/_1$ n. Schwefelsäure = — 1,31 Volt.

Sauerstoff hat also das Bestreben, die negativen Hydroxylionen mit einer grossen elektromotorischen Kraft entstehen zu lassen. Dadurch wird der Elektrolyt negativ, die Elektrode positiv elektrisch.

Besonders anschaulich und vor Irrtümern schützend ist auch folgende Betrachtungsweise. Wir kennen für jede mit der Hülfselektrode gebildete Kette die gesamte elektromotorische Kraft, die elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle von Quecksilber und Elektrolyt, die Richtung beider, und wissen, dass die gesamte Kraft aus zwei einzelnen Werten sich zusammensetzt. Wir können demnach für jede Kette folgendes Schema bilden, das ich an einer der soeben besprochenen Ketten erläutern will:

Kupfer — $^1/_1$ n. Kupfersulfat — Quecksilberchlorür u. s. w. — Quecksilber.

$\xrightarrow{\hspace{2em}}$ 0,56

$\xleftarrow{\hspace{2em}}$ 0,025

Der dritte gesuchte Wert ist jetzt eindeutig bestimmt. Wenn bei Wirkung einer elektromotorischen Kraft von 0,56 Volt zwischen Elektrolyt und Quecksilber in der vom

Pfeil angezeigten Richtung die Gesamtkraft der Kette 0,025 V. betragen und der ersten entgegengerichtet sein soll, muss zwischen Kupfer — Kupfersulfat eine elektromotorische Kraft thätig sein von 0,585 Volt, mit der Gesamtkraft der Kette in gleicher Richtung wirkend. Hiernach haben wir

Kupfer — $^1/_1$ n. Kupfersulfat — Quecksilberchlorür u. s. w. — Quecksilber;

$\xleftarrow{\quad}$ 0,585 $\qquad$ 0,56 $\xrightarrow{\quad}$

$\xleftarrow{\quad}$ 0,025

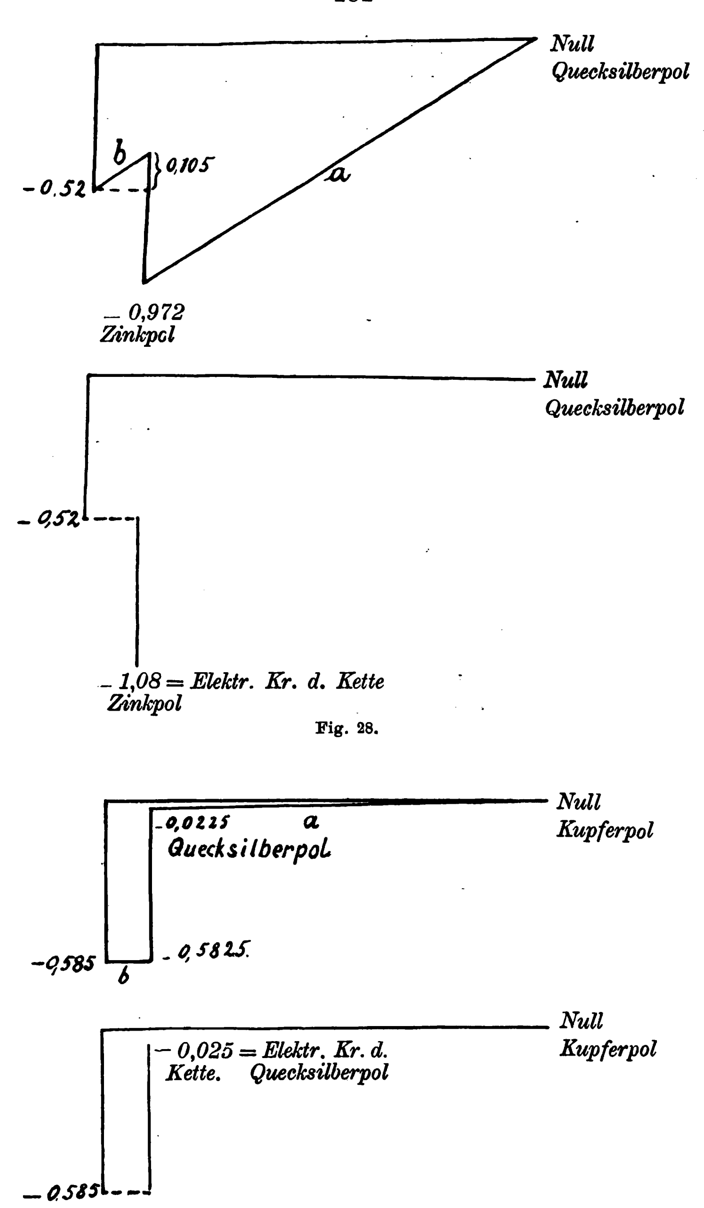
also

Kupfer — $^1/_1$ n. Kupfersulfat = — 0,585 Volt.

Geht der Pfeil vom Elektrolyt zur Elektrode (immer im Element selbst), so ist der Elektrolyt gegen die Elektrode negativ, im anderen Fall positiv geladen.

Wie wir sehen, setzen sich also die elektromotorischen Kräfte einzelner Elemente im allgemeinen aus zwei Potentialsprüngen zusammen, die einander gleichgerichtet sein können, dann addieren sie sich zu einander, oder entgegengerichtet sind, dann heben sie einander teilweise auf. Den ersten Fall stellt das erste Beispiel, den zweiten die beiden anderen dar. Von den beistehenden Figuren veranschaulichen die einen die Änderung des Potentials in den drei geschlossenen Elementen unter der Annahme, dass der äussere Widerstand (a) und der innere (b) pro Längeneinheit den gleichen Wert haben und der erstere neun Mal so gross ist als der letztere; die anderen geben die Potentialsprünge bei offener Kette wieder. Der positive Pol sei bei den beiden ersten, der negative bei der letzten Figur mit der Erde verbunden.

Zur Figur 30 seien einige Erläuterungen gegeben. Siehe auch Seite 10. Wenn das metallische Quecksilber auf das Potential Null gebracht ist, so wissen wir, dass das Potential der Chlorkaliumlösung bei offenem Stromkreis — 0,56 Volt beträgt. Damit ist bei geschlossenem Stromkreis das Potential der unmittelbar am Quecksilber gelegenen Schicht des Elektrolyten gegeben; es wird dies durch die im Punkte A errichtete Linie angezeigt. Im Punkte B der Berührungsstelle von Elektrolyt und Sauerstoff findet, wie wir wissen, ein Potentialsprung von 1,31 Volt statt; ferner wissen wir, dass die elektromotorische Kraft der Kette gleich 0,75 Volt ist; bei offener Kette



Null
Quecksilberpol
b
0,105
a
-0,52
— 0,972
Zinkpol
Null
Quecksilberpol
- 0,52
- 1,08 = Elektr. Kr. d. Kette
Zinkpol

Fig. 28.

Null
Kupferpol
-0,0225
a
Quecksilberpol
-0,585
b
- 0,5825
Null
Kupferpol
— 0,025 = Elektr. Kr. d.
Kette. Quecksilberpol
— 0,585

Fig. 29.

zeigt also, wenn der Quecksilberpol mit der Erde verbunden ist, der Sauerstoffpol + 0,75 Volt an. Bei geschlossener Kette zeigt mir der Sauerstoffpol nur $0,75 \cdot \frac{9}{10} = 0,675$ Volt an, da der innere Widerstand der Kette gleich $^1/_{10}$ des äusseren

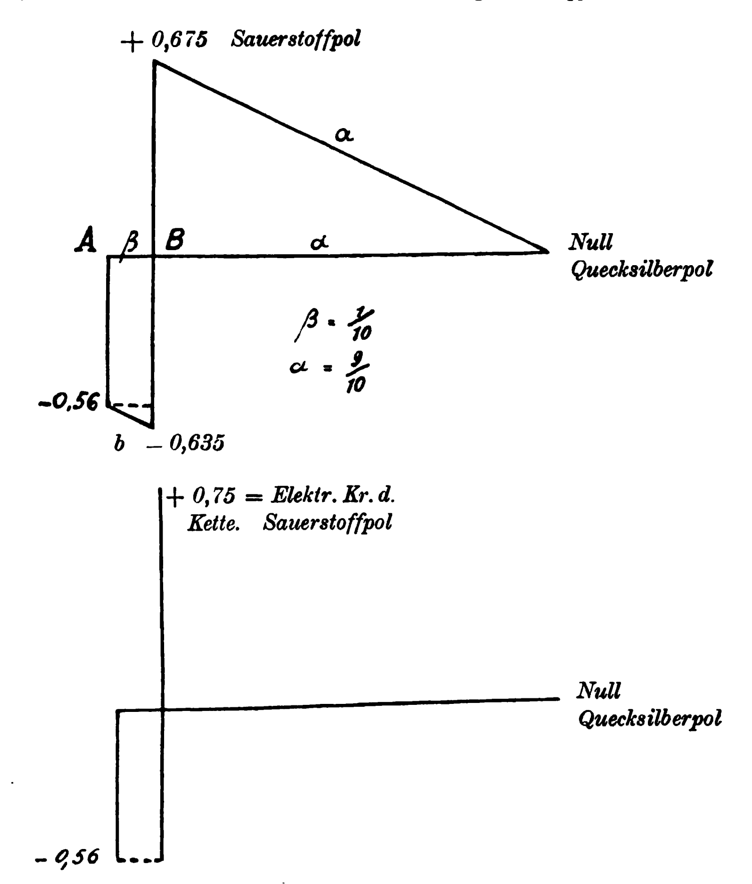


Fig. 30.

ist. Ich habe demnach im Punkte *B* nach oben eine Senkrechte zu errichten und sie gleich 0,675 Volt zu machen, womit ich das Potential der Sauerstoffelektrode habe; das der unmittelbar angrenzenden Schicht des Elektrolyten muss

danach — 0,635 sein, da der Elektrolyt negativ gegen die Elektrode ist und der Potentialunterschied 1,31 Volt ausmacht. Die im Punkte *B* errichtete Senkrechte muss also nach unten verlängert und gleich 0,635 gemacht werden. Nun sind nur noch die Linien *a* und *b* zu ziehen, die dem Potentialabfall entsprechend den Widerstand des Stromkreises angeben, und die Figur, die das geschlossene Element betrifft, ist fertig.

Die Überlegungen in Betreff der anderen Figuren sind analog, und es empfiehlt sich für Anfänger, sie durchzuführen.

Neumann[1]) hat für die Metalle in ihren normalen bezw. gesättigten Salzlösungen folgende Potentialsprünge bestimmt.

Metall	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Magnesium	+ 1,239	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Aluminium	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	
Mangan	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	
Zink	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Kadmium	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	
Thallium	+ 0,114	+ 0,151	+ 0,112	
Eisen	+ 0,093	+ 0,087		
Kobalt	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Nickel	— 0,022	— 0,020	— 0,060	
Blei		— 0,095	— 0,115	— 0,079
Wasserstoff	— 0,238	— 0,249		— 0,150
Wismut	— 0,490	— 0,315	— 0,500	
Arsen		— 0,550		
Antimon		— 0,376		
Zinn		— 0,085		
Kupfer	— 0,515		— 0,615	— 0,580
Quecksilber	— 0,980		— 1,028	
Silber	— 0,974		— 1,055	— 0,991
Palladium		— 1,066		
Platin		— 1,140		
Gold		— 1,356		

Die Werte für Wismut, Arsen, Antimon, Zinn sind mit den anderen nicht vergleichbar, da ihre Lösungen freie Säure enthalten und man über die Menge der in ihnen enthaltenen Ionen nichts Sicheres weiss. Sie waren hergestellt,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 229. 1894.

indem ein Äquivalentgewicht des festen Elektrolyten in einem Liter Wasser gelöst und der entstehende Niederschlag abfiltriert wurde. Auch für Gold und Platin entsprechen die erhaltenen Werte unbestimmten Verhältnissen. Über die Ionenanzahl in der angewandten Goldchlorid- bezw. Chlorplatinwasserstoffsäurelösung weiss man nichts Sicheres. Schliesslich sind die Werte für Magnesium, Aluminium, Mangan, die wasserzersetzenden Metalle, nur als untere Grenzwerte anzusehen, da in Folge der Einwirkung auf das Wasser die Werte der mit ihnen gebildeten Ketten sofort nach dem Eintauchen der Elektroden zu sinken begannen.

Für die übrigen Metalle ist die Ionenanzahl in den entsprechenden Elektrolyten angenähert gleich, jedoch nicht ganz, da die Lösungen keineswegs vollständig dissociiert sind. Um sie vollkommen vergleichbar zu machen, d. h. um allen die gleiche Ionenkonzentration zu geben, denn von dieser ist ja die Grösse des Potentialsprunges abhängig, hätte der Dissociationsgrad berücksichtigt werden müssen. Für unseren Zweck ist die Vergleichbarkeit jedoch genügend. Die Reihenfolge der elektromotorischen Kräfte stellt uns, wie die Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P}{p}$$

lehrt, wo p für alle Elektrolyten (annähernd) den gleichen Wert hat, die Reihenfolge dar, in der die verschiedenen P, die Lösungsdrucke, zu einander stehen. Sie ist die wirkliche Spannungsreihe der Metalle.

Einfluss negativer Ionen auf den Potentialsprung: Metall-Metallsalzlösung. Man kann sich nun noch die Frage vorlegen, ob das negative Ion auch wirklich ohne merkbaren Einfluss auf den Wert des Potentialsprunges ist. Aus den vorstehenden Zahlen über die Chloride, Sulfate und Acetate geht das nicht mit Sicherheit hervor. In Folge des verschiedenen Dissociationsgrades der einzelnen Lösungen treten hier Verschiedenheiten auf, wie zu erwarten war. Da aber die Dissociationsgrade nicht mit hinreichender Sicherheit bekannt sind, kann man nicht entscheiden, ob die Verschiedenheit des Dissociationsgrades vollkommen zur Erklärung der Unregelmässigkeiten ausreicht. Neumann (l. c.) hat deswegen $^1/_{100}$ n. Lösungen von über zwanzig Thalliumsalzen hergestellt (meistens

Salze organischer Säuren) und ihre Potentialdifferenzen gegen metallisches Thallium bestimmt. In dieser Verdünnung sind die Thallosalze (für unseren Zweck) gleich dissociiert, und wir haben demnach die gleichen Potentialdifferenzen für alle zu erwarten. Thatsächlich unterscheiden sich die gefundenen Werte nicht mehr als um 0,001 Volt von einander, so dass aus diesen Versuchen der Schluss gezogen werden kann, dass das Anion ohne Einfluss auf das Potential des Metalles ist. Auszunehmen sind jedoch solche Anionen, die das Metall chemisch angreifen, wie das $\overline{NO}_3$-Ion. Deswegen zeigen auch die Nitratlösungen trotz nahe gleicher Dissociation mit den Chloridlösungen doch von diesen recht verschiedene Werte.

Elektrolytische Lösungsdrucke. Durch die oben angeführten Messungen sind wir im Stande, die »elektrolytischen Lösungsdrucke« direkt zu erhalten. Der Potentialsprung an einer Elektrode ist

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P}{p};$$

da π und p bekannt, ist P berechenbar. Drücken wir p in Atmosphären aus, so erhalten wir auch P darin.

Neumann[1]) (l. c.) erhielt, indem er den osmotischen Druck in ganz dissociierter normaler Lösung zu 22 Atmosphären annahm, unter möglichster Berücksichtigung des Dissociationsgrades für Zimmertemperatur (17⁰) folgende Werte für P:

Zink	$= 9{,}9 \times 10^{18}$	Atmosphären
Kadmium . . .	$= 2{,}7 \times 10^{6}$	»
Thallium	$= 7{,}7 \times 10^{2}$	»
Eisen	$= 1{,}2 \times 10^{4}$	»
Kobalt	$= 1{,}9 \times 10^{0}$	»
Nickel	$= 1{,}3 \times 10^{0}$	»
Blei	$= 1{,}1 \times 10^{-3}$	»
Wasserstoff . . .	$= 9{,}9 \times 10^{-4}$	»

[1]) Neumann hat die Werte nach der unrichtigen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0}\left(\ln \frac{P}{p} - 1\right)$$

berechnet; sie sind deswegen umgerechnet.

Kupfer	$= 4{,}8 \times 10^{-20}$	Atmosphären
Quecksilber . . .	$= 1{,}1 \times 10^{-16}$	»
Silber	$= 2{,}3 \times 10^{-17}$	»
Palladium . . .	$= 1{,}5 \times 10^{-36}$	»

Diese Reihe können wir als die **absolute Spannungsreihe** betrachten. Jedes vorstehende Metall in die Lösung eines nachstehenden getaucht schlägt letzteres nieder oder entwickelt Wasserstoff. Wir haben gesehen, dass in reinem Wasser und demgemäss auch in jeder Lösung irgend eines Stoffes Wasserstoffionen vorhanden sind. Es wird sich nun darum handeln, ob die Wasserstoffionen oder die Metallionen leichter in den unelektrischen Zustand übergehen. Die Wasserstoffionen können aus dem nicht dissociierten Wasser immer neu gebildet werden.

Es muss überhaupt noch in Betreff des Wasserstoffes ein Wort zur Erläuterung gesagt werden. Bei Besprechung der Konzentrationsketten (Seite 132) haben wir schon gesehen, dass der »Lösungsdruck« des Wasserstoffes — und was hier vom Wasserstoff gesagt wird, gilt mutatis mutandis für alle gasförmigen Stoffe — vom Druck abhängig ist, unter dem das Gas steht. Das Elektrodenmaterial, platiniertes Platin, kommt ja nicht in Betracht. Obiger Wert bezieht sich auf Wasserstoff unter Atmosphärendruck. Theoretisch kann man den Lösungsdruck des Wasserstoffes beliebig steigern und vermindern, je nachdem man Wasserstoff unter sehr hohem oder sehr niederem Druck anwendet, praktisch sind da allerdings bald Grenzen gesetzt. Nach Seite 134 verhalten sich die Gasdrucke wie die Quadrate der Lösungsdrucke. Würden wir z. B. Wasserstoff unter einem Druck von 10000 Atmosphären anwenden, so würde sich sein Lösungsdruck verhältnismässig nur wenig ändern. Er würde nämlich $= 9{,}9 \times 10^{-2}$ Atmosphären werden.

So hohe Drucke anzuwenden sind wir jedoch praktisch schon ausser Stande.

In Übereinstimmung mit der Tabelle hat es sich auch gezeigt, dass mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck beladenes Platinschwarz sämtliche dem Wasserstoff folgenden Metalle aus ihren Salzlösungen verdrängen kann. Bei Anwendung von gewöhnlichem Platin würde der Vorgang in Folge seiner geringen Lösungsfähigkeit sehr lange Zeit beanspruchen.

Einfluss der Verdünnung. Hiermit wäre das Wesentlichste gesagt über die umkehrbaren Ketten von der Art der Daniell'schen, bei denen die Ionen liefernden Stoffe Elemente sind. Der Wichtigkeit der Sache wegen sei noch besonders auf den Einfluss der Verdünnung auf die elektromotorische Kraft des Elementes hingewiesen. Nach Seite 168 ist die elektromotorische Kraft, wenn die Elektroden nur positive oder nur negative Ionen zu bilden im Stande sind:

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n'_e \varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'}.$$

Wie aus der Formel ersichtlich, vermehrt die grössere Konzentrierung der einen Lösung die elektromotorische Kraft, während die der anderen sie vermindert. Beim Daniell-Element selbst z. B. vermehrt die grössere Konzentration der Kupfersulfatlösung die Kraft, die höhere der Zinksulfatlösung drückt sie herab.

Für beide Arten von Ketten gültig kann man sagen, dass die Konzentrierung der Lösung, aus der sich Ionen ausscheiden, eine Erhöhung, und eine Konzentrierung der Lösung, in der neue entstehen, eine Verminderung der Potentialdifferenz zur Folge hat. Es ist dies ja auch leicht zu verstehen, wenn man berücksichtigt, dass der osmotische Druck dem Lösungsdruck entgegenwirkt. Im ersten Falle erleichtere ich den Ionen das Hinausgehen: die Kraft steigt; im zweiten Falle erschwere ich das Hereintreten: die Kraft sinkt. Eine gleichmässige Änderung beider Konzentrationen lässt die Kraft ungeändert, wenn beide Metalle gleichwertig sind. Liefert endlich die eine Elektrode positive, die andere negative Ionen, so gilt die Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} + \frac{RT}{n'_e \varepsilon_0} \ln \frac{P'}{p'}.$$

Bei dieser Art von Ketten bewirkt die Konzentrierung jeder Lösung eine Verminderung der elektromotorischen Kraft; denn an beiden Elektroden entstehen gleichzeitig Ionen, und ein vermehrter osmotischer Gegendruck kann in jedem Fall die Kraft nur erniedrigen. Wie gross in den einzelnen Fällen bei gegebenen Konzentrationsänderungen die Änderungen der elektromotorischen Kraft sind, kann mit Hülfe der Darlegungen auf Seite 137 leicht erkannt werden.

Eine Ausnahmestellung nimmt nur die Kette platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff — Elektrolyt z. B. Schwefelsäure — platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff ein. Für diese Kette gilt ebenfalls die angeführte Formel, p und p' stellen den osmotischen Druck der Wasserstoff- und Hydroxylionen dar. Da aber das Produkt dieser beiden Ionenkonzentrationen in reinem Wasser oder in irgend welchen wässerigen Lösungen stets den gleichen Wert hat, so kann die elektromotorische Kraft der Kette durch Verdünnen bezw. Verstärken, ganz allgemein durch Wechsel des Elektrolyten, nicht geändert werden: Vergrössert sich p um einen bestimmten Betrag seines ursprünglichen Wertes, so verkleinert sich p' um den gleichen seines ursprünglichen Wertes. Dies gilt so lange, als die beiden Elektroden in einer bezüglich der $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{O}H$-Ionen homogenen Flüssigkeit stecken, denn nur auf die an den Elektroden gelegenen Schichten kommt es an. Stecken die Elektroden von vornherein in zwei verschiedenen Flüssigkeiten, oder entstehen während des Stromdurchganges an den Elektroden verschiedene Zersetzungsprodukte, wie bei Verwendung einer Salzlösung als Elektrolyten, wobei an der einen Elektrode Säure, an der anderen Basis auftritt, so reiht sich diese Kette den gewöhnlichen Ketten ein.

Ionisationswärmen. Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die v. Helmholtz'sche Formel

$$\varepsilon_0 \pi - Q = \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}$$

sich nicht nur auf eine ganze Kette, sondern auf jeden in der Kette vorhandenen Potentialsprung anwenden lässt. Q bedeutet dann die Wärmetönung, die an dieser Stelle vor sich geht, und $\frac{d\pi}{dT}$ den Temperaturkoefficienten des betreffenden Potentialsprunges. Denn wenn sich die gesamte elektromotorische Kraft der Kette aus zwei oder mehreren einzelnen, von einander unabhängigen Potentialsprüngen zusammensetzt, so muss auch der Temperaturkoefficient die Summe dieser einzelnen Temperaturkoefficienten sein.

Kenne ich z. B. den Wert des Potentialsprunges: Zink-Zinksulfat und bestimme seinen Temperaturkoefficienten, so

kann ich daraus Q finden, das mir in diesem Fall die Wärmetönung darstellt, die beim Übergang von metallischem Zink in den Ionenzustand eintritt: Die Ionisationswärme des Zinkes. Die thermochemischen Daten bieten mir stets nur die Summe oder die Differenz zweier oder mehrerer Ionisationswärmen. Die Ausfällung von Kupfer aus einer Lösung durch Zink giebt mir z. B. die Differenz der Ionisationswärmen von Zink und Kupfer. Dagegen kann ich aus den thermochemischen Daten, ist mir eine einzelne Ionisationswärme bekannt, alle anderen berechnen. Ich setze eine Tabelle der Ionisationswärmen, die von Ostwald[1]) aufgestellt ist, hierher. Die Zahlen gelten wegen der Unsicherheit der Versuchsdaten nur angenähert, K ist sehr nahe gleich hundert mittleren Kalorien.

		Für eine Valenz
Kalium	+ 610 K	610 K
Natrium	+ 563 »	563 »
Lithium	+ 620 »	620 »
Strontium	+ 1155 »	578 »
Calcium	+ 1070 »	535 »
Magnesium	+ 1067 »	534 »
Aluminium	+ 1175 »	392 »
Mangan	+ 481 »	240 »
Eisen (Ferroionen)	+ 200 »	100 »
» (Ferroionen in Ferriionen)	— 121 »	— 121 »
Kobalt	+ 146 »	+ 73 »
Nickel	+ 135 »	68 »
Zink	+ 326 »	163 »
Kadmium	+ 162 »	81 »
Kupfer (Kupriionen)	— 175 »	— 88 »
» (Kuproionen)	— 170 » (?)	— 170 » (?)
Quecksilber	— 205 »	— 205 »
Silber	— 262 »	— 262 »
Thallium	+ 10 »	+ 10 »
Blei	— 10 »	— 5 »
Zinn	+ 20 »	+ 10 »

Direkte Messung beider Potentialsprünge einer Kette. Statt nur den einen Potentialsprung direkt zu messen und den

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 501. 1893.

anderen dann durch Differenz zu finden, kann man auch beide Potentialsprünge einzeln messen; die elektromotorische Kraft der ganzen Kette muss dann sehr angenähert gleich der Summe der beiden einzelnen Potentialsprünge sein, falls man eine Potentialdifferenz zwischen den beiden sich berührenden Flüssigkeiten möglichst ausschliesst. Dies ist auch thatsächlich von Rothmund[1]) gefunden worden und damit ein weiterer Beweis erbracht, dass an der Berührungsstelle der Metalle keine nennenswerte Potentialdifferenz vorhanden sein kann.

Zur Bestimmung der einzelnen Potentialsprünge bediente sich Rothmund der von Lippmann angegebenen Methode; statt des Quecksilbers verwandte er unedle Amalgame, die schon in mässiger Konzentration (von ca. 0,01 % an) sich wie die reinen Metalle verhalten. So mass er z. B. Bleiamalgam in $^1/_1$ n. Schwefelsäure, die mit Bleisulfat gesättigt war, Kupferamalgam in $^1/_1$ n. Schwefelsäure, der $^1/_{100}$ Mol. pro Liter Kupfersulfat zugesetzt war, und setzte dann mit Hülfe der Normalelektrode, deren Wert ja auch direkt bestimmt ist, Ketten zusammen, deren elektromotorische Kraft gemessen und mit der Summe der beiden Einzelpotentialsprünge verglichen wurde. In diesem Fall wurde zur Verringerung der an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenz als Normalelektrode: Quecksilber — Quecksilberoxydulsulfat in $^1/_1$ n. Schwefelsäure $= N'$ gebraucht. Die Grösse des Potentialsprunges dieser Normalelektrode ist $= -0{,}926$; der Wert dieser Normalelektrode ist grösser, weil das Sulfat viel löslicher als das Chlorür ist. Gefunden wurden folgende Werte:

Kupferamalgam — $^1/_1$ n. $H_2SO_4 + {}^1/_{100}$ Mol.
Kupfersulfat pro Liter . . . . = — 0,445 V
N' . . . . = — 0,926 »
Bleiamalgam — $^1/_1$ n. $H_2SO_4 + PbSO_4$ . . = + 0,008 »

Danach müsste die elektromotorische Kraft der Kupfer-N'-Kette = 0,481 V und die der Blei-N'-Kette = 0,918 V sein. Gefunden wurde 0,458 und 0,926. Auf die beiden Potentialsprünge an den Berührungsstellen der Metalle und der Flüssigkeiten kann nur die geringe Differenz der obigen Werte entfallen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 15, 1. 1884.

Ketten, bei denen die Ionen liefernden Stoffe nicht Elemente sind.

Wir kommen nun zu einer Art chemischer Ketten, die von den eben besprochenen, als deren Repräsentant die Daniell-Kette anzusehen ist, scheinbar ganz verschieden sind. Umgeben wir von zwei platinierten Platinelektroden die eine mit Zinnchlorür, die andere mit einer Lösung von Eisenchlorid, und verbinden wir die beiden Elektroden metallisch, so erhalten wir einen Strom, der vom Zinnchlorür zum Eisenchlorid in der Kette geht. Die dreiwertigen Ferriionen geben je eine Elektrizitätsmenge ab und gehen damit in Ferroionen über, während die Stannoionen je zwei positive Elektrizitätsmengen aufnehmen und in Stanniionen übergehen. Mehr ins einzelne gehend, können wir uns den Vorgang folgendermassen denken. Die Stannoionen gehen in Stanniionen über, dadurch entsteht positive Elektrizität; da diese niemals bei einer Umwandelung von chemischer Energie in elektrische allein entstehen kann, muss ebensoviel negative Elektrizität auf der Elektrode sich bilden; letztere geht durch den Draht zu der anderen Elektrode, wo sie sich mit der beim Übergang der Ferri- in Ferroionen frei werdenden positiven Elektrizität vereinigen kann.

Die Kette platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff — $Elektrolyt_1$ — $Elektrolyt_2$ — platiniertes Platin umgeben von Chlor, ist obiger Kette offenbar vollkommen analog. Es ist nun früher darauf hingewiesen worden (Seite 132), dass die Anordnung platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff, als Wasserstoffelektrode bezeichnet werden kann. In gleicher Weise können wir auch hier von einer Stanno- und einer Ferrielektrode sprechen, und wie wir dem Wasserstoff und dem Chlor eine Tendenz zuschreiben, in den Ionenzustand (oder den betreffenden Ionen in den neutralen Zustand) überzugehen, so werden wir auch hier von einer Tendenz der Stanno- und Ferriionen, Stanni- und Ferroionen zu bilden, sprechen können. Die elektromotorische Kraft dieser Ketten setzt sich wiederum in der Hauptsache aus den beiden an den Elektroden stattfindenden unabhängigen Potentialsprüngen zusammen. Weiterhin hängt aber der Potentialsprung an einer Elektrode nicht nur vom Lösungsdruck des betreffenden Stoffes, sondern auch von dem osmotischen Druck der sich bildenden Ionen ab. Es wird

demnach die Konzentration der sich bildenden Stanniionen an der ersten und der entstehenden Ferroionen an der zweiten Elektrode ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Wir werden also eine bestimmte, konstante Potentialdifferenz ganz wie bei der Daniell-Kette nur dann erwarten können, wenn wir schon von vornherein Stanni- und Ferroionen in der Lösung haben. Andererseits wird auch die Konzentration des sich umsetzenden Stoffes zu berücksichtigen sein, denn der Lösungsdruck eines Stoffes ist ja nur für eine bestimmte Konzentration (bei konstanter Temperatur) eine konstante Grösse.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so sehen wir, dass zwischen den sogenannten Oxydations- und Reduktionsketten und der Daniell'schen kein wesentlicher Unterschied besteht und wir alle Gesetzmässigkeiten, die uns letztere bietet, bei jenen wiederzufinden hoffen können.

Experimentelle Untersuchungen liegen nicht in genügendem Umfang vor, um alle unsere theoretischen Folgerungen an der Erfahrung prüfen zu können. So ist der Einfluss der Konzentration der an der Elektrode sich bildenden Bestandteile fast ganz vernachlässigt worden, worauf wohl die vielfach schwankenden Werte der zusammengesetzten Ketten zurückzuführen sind. Daraus erklärt sich auch die Nichtumkehrbarkeit dieser Ketten; lasse ich die Zinnchlorür-Eisenchloridkette sich nicht bethätigen, sondern schalte eine ihr überlegene elektromotorische Kraft entgegen, so muss sich an der einen Elektrode Sauerstoff (wenigstens in verdünnten Lösungen), an der anderen metallisches Zinn ausscheiden. Bei Vorhandensein von Stannichlorid und Ferrochlorid würde statt dessen sicherlich ein Übergang der Stanni- in Stanno- und der Ferro- in Ferriionen stattfinden, die Kette also umkehrbar sein.[1])

Wenn wir Zink und Chlor als Elektroden verwenden und Elektrolyten nehmen, in denen keine Zink- und Chlorionen vorhanden sind, so haben wir ebenfalls keine umkehrbare Kette mehr. Wird ein stärkerer Gegenstrom durch die Kette geschickt, so scheidet sich das positive Ion des einen Elektrolyts am Zink und das negative des anderen am Chlor aus, während bei der Bethätigung der Kette Zink- und Chlorionen entstehen.

---

[1]) Ob freilich in allen oder auch nur den meisten solcher Ketten die Vorgänge praktisch umkehrbar verlaufen, muss stark bezweifelt werden. Dieser Umstand verwickelt die Sachlage jedenfalls.

Dass sich die elektromotorische Kraft solcher Ketten additiv aus den beiden Potentialsprüngen (in der Hauptsache) zusammensetzt, ist von Bancroft nachgewiesen worden.

Leiden auch die ausgeführten Bestimmungen an dem vorher erwähnten Mangel, so setze ich doch die Werte der Einzelpotentialsprünge, unter denen sich auch die für die Elemente Chlor, Brom, Jod befinden, hierher, weil sie auch so von nicht geringem Interesse und ein Mass für die »Stärke« der Stoffe sind.

Platinierte Elektroden umgeben von den betreffenden Flüssigkeiten ergaben die nachstehenden Werte[1]:

$SnCl_2$ + KOH	+ 0,301	$NaHSO_3$	— 0,663
Na_2S	+ 0,091	H_2SO_3	— 0,718
Hydroxylamin, KOH	+ 0,056	$FeSO_4 + H_2SO_4$	— 0,794
Chromoacetat	+ 0,029	KFe_2, Oxalat	— 0,846
Pyrogallol, KOH	— 0,078	$J_2 \cdot KJ$	— 0,888
Hydrochinon	— 0,231	$K_3Fe(CN)_6$	— 0,982
Wasserstoff, HCl	— 0,249	$K_2Cr_2O_7$	— 1,062
KFe, Oxalür	— 0,285	KNO_3	— 1,137
Chromoacetat	— 0,364	$Cl_2 \cdot KOH$	— 1,186
$K_4Fe(CN)_6 \cdot KOH$	— 0,474	$FeCl_3$	— 1,238
$J_2 \cdot KOH$	— 0,490	HNO_3	— 1,257
$SnCl_2 \cdot HCl$	— 0,496	$HClO_4$	— 1,267
Arsenigsaures Kalium	— 0,506	$Br_2 \cdot KOH$	— 1,315
NaH_2PO_2	— 0,516	$H_2Cr_2O_7$	— 1,397
$CuCl_2$	— 0,560	$HClO_3$	— 1,416
$Na_2S_2O_3$	— 0,576	$Br_2 \cdot KBr$	— 1,425
Na SO_3	— 0,583	KJO_3	— 1,489
Na_2HPO_3	— 0,593	$MnO_2 \cdot KCl$	— 1,628
$K_4Fe(CN)_6$	— 0,595	$Cl_2 \cdot KCl$	— 1,666
$FeSO_4$ neutr.	— 0,633	$KMnO_4$	— 1,763
Hydroxylamin	— 0,636		

Die meisten Lösungen enthielten annähernd $^1/_5$ Mol. im Liter.

Man kann für elektrische Vorgänge die sogenannten Oxydations- und Reduktionserscheinungen scharf definieren. Man kann sagen, wir haben es mit einem Oxydationsvorgang zu

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14, 193. 1894.

thun, wenn negative Elektrizität an einem Ion sich bildet oder positive verschwindet, und mit einem Reduktionsvorgang, wenn positive entsteht oder negative verschwindet. Nach dieser Definition muss in jedem galvanischen Elemente an der einen Elektrode eine Oxydation, an der anderen eine Reduktion stattfinden. Im Daniell-Element tritt an der Zinkelektrode die Reduktion, an der Kupferelektrode die Oxydation ein. Das Ausfällen eines Metalles durch ein anderes, der Vorgang der Substitution, ist in obigem Sinne als ein Oxydations- und Reduktionsvorgang aufzufassen. Sämtliche Metalle können sich nur als Reduktionsmittel bethätigen, da sie nur positive Ionen liefern können.

Sämtliche Elemente, die nur negative Ionen bilden, stellen dagegen nur Oxydationsmittel vor. Lösungen können sowohl Oxydations- wie Reduktionsmittel sein, denn sie enthalten positive und negative Ionen und können demnach positive und negative Elektrizität abgeben. Tauche ich Zink in eine Lösung von Bromkadmium, so fällt Kadmium aus, und die Lösung wirkt als Oxydationsmittel; leite ich Chlor ein, so scheidet sich Brom aus, und die Lösung wirkt als Reduktionsmittel.

In der gleichen Weise kann man die in obiger Tabelle gegebenen Stoffe prüfen, ob man sie, wenn sie in Reaktion treten, als Oxydations- oder Reduktionsmittel anzusehen hat. Auch kann es nach dem eben Gesagten nicht wunderbar erscheinen, dass ein gelöster Stoff sowohl als Oxydations- wie als Reduktionsmittel je nach den Umständen wirkt. Letzteres kann auch eintreten, wenn nur das eine Ion in Reaktion tritt; das zweiwertige Eisenion kann in dreiwertiges und in metallisches Eisen übergehen; es kann also sowohl reduzierend wie oxydierend wirken.

Bei dem Gebrauch von umkehrbaren Ketten wird an jeder Elektrode je nach der Anordnung der Oxydations- oder der Reduktionsvorgang sich abspielen können.

Bei dieser Gelegenheit sei ein Wort über eine zur Entstehung eines elektrischen Stromes notwendige Vorbedingung gesagt.[1]) Wir haben gesehen, dass sich in jedem galvanischen Element ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang abspielt, d. h. dass an der einen Elektrode Ionen entstehen, an der anderen verschwinden.

---

[1]) Ostwald, Chemische Fernewirkung. Zeitschr. physik. Chem. 9, 540. 1892.

Diese beiden Vorgänge müssen stets räumlich getrennt eintreten. Spielen sie sich an gleicher Stelle ab, so bekommt man keinen Strom. Stecke ich Zink in eine Kupferlösung, so geht am Zink der Oxydations- und auch der Reduktionsvorgang gleichzeitig vor sich, die Elektrizitäten haben Gelegenheit, sich dort unmittelbar auszugleichen, und damit wird eben die Möglichkeit genommen, den Ausgleich an anderen Stellen eintreten zu lassen, d. h. einen elektrischen Strom zu bekommen. Deswegen ist — ganz allgemein — eine chemische Reaktion zweier Körper auf einander nur dann elektrisch verwertbar, wenn einmal bei dieser Zersetzung Elektrizitätsmengen entstehen oder verschwinden, d. h. Ionen ihre Ladung ändern, und sodann die beiden Stoffe räumlich getrennt die Umwandlungen erleiden können.

Habe ich etwa Zink in einer Zinksulfatlösung und stecke in die Lösung einen Platindraht, so bekomme ich, wenn ich ihn mit dem Zink metallisch verbinde, keinen Strom. Will ich nun das Zink in Auflösung, d. h. in den Ionenzustand übergehen lassen und dadurch einen Strom erhalten, so kann ich das durch Hinzuthun einer Lösung, deren positiver Bestandteil eine geringere Tendenz zur Ionenbildung als Zink hat, zum Platin erreichen, z. B. von Kupferlösung oder einer Säure. Das Hinzuthun der Lösung zum Zink direkt würde natürlich keinen Strom liefern.

Bei der Herstellung galvanischer Elemente hat man sich vielfach zusammengesetzter Oxydationsmittel zur Erzielung grösserer Wirkungen bedient, ohne sich über die Theorie der Erscheinungen im klaren zu sein. So ist das Chromsäureelement viel in Gebrauch: Zink — Chromsäure bezw. Natriumbichromat mit Schwefelsäure — Kohle. Der wesentliche Vorgang im Element besteht darin, dass an der — negativen — Zinkelektrode positive Zinkionen entstehen und an der — positiven — Kohleelektrode sich hochwertige positive Chromionen in minderwertige verwandeln, wobei positive Elektrizität demnach an die Elektrode abgegeben wird.

Da das Zink eine ziemlich hohe Tendenz hat Zinkionen zu bilden und die hochwertigen Chromionen sehr bestrebt sind, in minderwertige überzugehen, ist die elektromotorische Kraft des Elementes, die gleich der Summe der beiden Potentialsprünge in diesem Falle ist, bedeutend. Weiter ist klar, dass

die Kraft allmählich abnehmen muss. Mit der Zeit bilden sich immer mehr Zinkionen, die Konzentration der höherwertigen Chromionen nimmt ab, die der minderwertigen zu, und alle drei Umstände vermindern die elektromotorische Kraft.

Die energische Oxydation des Zinks, wie man wohl sagt, und die hohe elektromotorische Kraft des Elementes wird also erreicht durch Zusatz des Oxydationsmittels nicht zum Zink, sondern zur Kohle.

Auf ähnliche Weise können wir natürlich auch edle Metalle »auflösen«, d. h. in den Ionenzustand überführen. Eine Kette Platin — Chlornatriumlösung — Gold giebt mir keinen Strom, er entsteht jedoch durch Zusatz von Chlorwasser zum Platin, wobei sich das Gold auflöst. Die hohe Tendenz des Chlors Ionen zu bilden zwingt das widerstrebende Gold, dasselbe zu thun. Ein Zusatz des Chlors zum Golde würde mir keinen Strom liefern (Platin wird nicht verändert) und das Gold nur sehr langsam oxydieren.

Potentialdifferenz zwischen festem und flüssigem Metall bei der Schmelztemperatur.

Bevor wir das Kapitel der umkehrbaren Ketten verlassen, sei noch eines besonderen Falles Erwähnung gethan. Denken wir uns in einem Elektrolyten zwei Elektroden aus gleichem Metalle steckend bei der Schmelztemperatur des Metalles, die eine fest, die andere flüssig. Wird uns solch eine Kette eine elektromotorische Kraft liefern? Wird etwa der Strom von der flüssigen zur festen Elektrode gehen, und vielleicht die Schmelzwärme uns die Quelle für die entstehende elektrische Energie liefern? Theoretisch ist die Unmöglichkeit eines derartigen Vorganges leicht einzusehen. Gesetzt, wir könnten durch ein solches Element elektrische Energie erzeugen, so würden wir, nachdem alles Material sich von der flüssigen zur festen Elektrode begeben hat, letztere wieder schmelzen durch Wärmezufuhr bei der konstanten Schmelztemperatur und dann einen Strom in entgegengesetzter Richtung erhalten u. s. w. Auf diese Weise würde in einem Kreisprozess Wärme von konstanter Temperatur uns beliebige Mengen Arbeit liefern, was dem zweiten Hauptsatze widerspricht.

VII.

Polarisation.

Wir kommen nun zu den Erscheinungen, die eintreten, wenn ein elektrischer Strom durch einen Elektrolyten geleitet wird, der sich zwischen zwei unangreifbaren Elektroden, wie Platin, Gold, Kohle u. s. w., befindet. Schon lange ist es bekannt, dass der angewandte Strom eine Zersetzung des Elektrolyten an den Elektroden bewirkt und dass seine elektromotorische Kraft eine Schwächung erleidet. Offenbar stehen diese beiden Erscheinungen im Zusammenhang; zur Zersetzung eines Elektrolyten, z. B. von Salzsäure in Wasserstoff und Chlor ist eine je nach den Umständen mehr oder weniger grosse Arbeitsleistung erforderlich, und diese leistet mir der elektrische Strom. Wenn eine solche Schwächung der angewandten elektromotorischen Kraft eintrat, so sprach man von dem Eintritt einer Polarisation. Über den näheren Vorgang ist man lange im Unklaren geblieben, und erst die letzten Jahre haben hier Aufklärung gebracht.

Lässt man eine Weile einen Strom durch obige Anordnung gehen, unterbricht ihn dann und verbindet die beiden Platinelektroden mit einander unter Einschaltung eines Galvanometers, so bemerkt man, dass ein dem angewandten entgegengerichteter Strom angezeigt wird, der schnell schwächer und schwächer wird. Es ist dies der »Polarisationsstrom«, und seine elektromotorische Kraft heisst »die elektromotorische Kraft der Polarisation«. Aus den nachfolgenden Erörterungen wird hervorgehen, dass diese Kraft von der Tendenz der ausgeschiedenen neutralen Bestandteile, wieder in den Ionenzustand zurückzukehren, herrührt.

Für solch einen Stromkreis, in dem eine bestimmte elektromotorische Kraft π_1 und eine »Polarisationszelle« vorhanden sind, hat das Ohm'sche Gesetz die Gestalt

$$J = \frac{\pi_1 - \pi_2}{W},$$

wo π_2 die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation, W den Gesamtwiderstand des Kreises und J die Stromstärke bedeuten.

Methoden zur Bestimmung der Polarisation. Da, wie wir schon gesehen haben, die elektromotorische Kraft der Polarisation keine konstant bleibende Grösse darstellt, sondern nach Wegnahme der »primären« elektromotorischen Kraft ihren Wert schnell ändert, so bestimmt man jene zweckmässig, während diese in Thätigkeit ist. Nachstehende Figur veranschaulicht ein Verfahren, dessen man sich zur Messung bedienen kann.

1, 2, *a*, 1 ist der eine Stromkreis, 2, *e*, *b*, *a*, 2 der andere. 1 ist eine Elektrizitätsquelle, 2 die Polarisationszelle, *e* ein Kompensationselektrometer, *b* eine elektromotorische Kraft, die

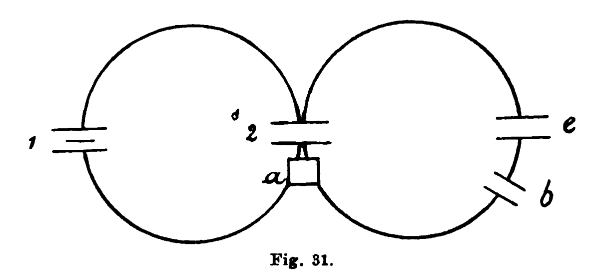


Fig. 31.

man kennt und beliebig ändern kann, *a* ein Stimmgabelunterbrecher, der schnell schwingt. Die Anordnung ist so getroffen, dass durch *a* abwechselnd der erste Stromkreis geschlossen und gleichzeitig der zweite unterbrochen und sodann der zweite geschlossen und gleichzeitig der erste unterbrochen wird u. s. w. Dadurch erreicht man, dass praktisch beide in Thätigkeit sind, ohne jedoch einander zu stören, und dass man die elektromotorische Kraft der Polarisation demnach unter Umständen misst, die so beschaffen sind, als ob der erste Stromkreis dauernd geschlossen wäre. Man hat nun *b* so lange zu ändern, bis das Elektrometer keinen Ausschlag mehr zeigt; dann ist *b* der gesuchte Wert.

Wie die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente sich aus zwei oder mehreren Potentialsprüngen zusammensetzt, so besteht auch die elektromotorische Kraft[1]) der Polarisation

---

[1]) Der durch den Widerstand des Elektrolyten hervorgerufene Potentialabfall ist durch die Methode vermieden.

aus zwei einzelnen Potentialdifferenzen. Diese haben ihren Sitz an den beiden Elektroden. Um sie einzeln zu messen, bedient man sich der Fuchs'schen Methode, etwa in folgender Anordnung (Fig. 32): Ein Doppel-U-Rohr ist mit dem Elektrolyten *e* gefüllt, dessen Polarisation untersucht werden soll. *a* und *b* sind zwei indifferente Elektroden, die mit einer Elektrizitätsquelle *Q*, die den polarisierenden Strom liefert, in Verbindung stehen. Soll nun der an der Elektrode *b* vorhandene Potentialsprung gemessen werden, so hängt man in *c* den mit Chlorkaliumlösung gefüllten Glasansatz der Normalelektrode (Seite 176) *N* in den Elektrolyt *e* hinein und verbindet *b* mit dem aus dem Quecksilber der Normalelektrode herausführenden Platindraht. Dadurch hat man ein Element, bestehend aus zwei Elektroden und

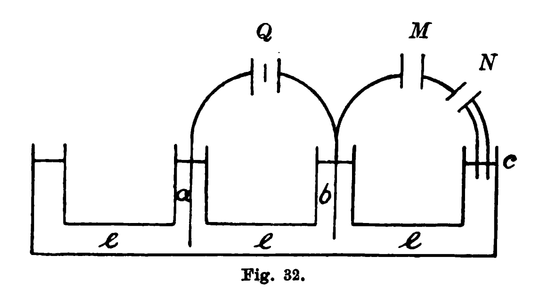


Fig. 32.

zwei Elektrolyten, gebildet; eine in *M* vorhandene Messvorrichtung lehrt mich die elektromotorische Kraft dieses Elementes kennen, woraus ich dann unter Kenntnis des Potentialsprunges der Normalelektrode unter eventueller Berücksichtigung der an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten vorhandenen Potentialdifferenz den zwischen *b* und *e* vorhandenen Potentialsprung messen kann. Analog habe ich zu verfahren, wenn ich den zwischen *a* und *e* wissen will.

Wendet man einen polarisierenden Strom an, dessen elektromotorische Kraft man von Null anfangend allmählich steigen lässt, so beobachtet man, dass die Kraft des Polarisationsstromes zuerst sehr nahe der ersten gleich ist. Erst wenn diese höher und höher wird, bleibt jene mehr und mehr zurück, doch findet ein geringes Wachstum immer noch statt. Ein »Polarisationsmaximum«, nach dem vielfach gesucht ist, giebt es thatsächlich nicht.

Zersetzungswerte. Es giebt jedoch einen anderen für die verschiedenen Elektrolyte charakteristischen Punkt: erst bei Anwendung einer bestimmten elektromotorischen Kraft erfolgt ein dauernder Strom und eine dauernde Zersetzung des Elektrolyten. Schalte ich eine elektromotorische Kraft ein, die geringer als obige ist, so erfolgt wohl ein Stromstoss, den man in einem eingeschalteten Galvanometer sehen kann, aber das Galvanometer kehrt (nahezu; die eintretenden Störungen sekundärer Natur werden wir bald kennen lernen) in die Ruhelage zurück; dies geschieht nicht mehr, wenn die angewandte elektromotorische Kraft besagten Wert erreicht hat.

Diese charakteristischen Werte, die er mit dem Namen »Zersetzungswerte« bezeichnete, hat nun Le Blanc für eine grosse Anzahl von Elektrolyten meistens in $^1/_1$ n. Lösung bestimmt. Für die metallausscheidenden Lösungen liessen sie sich mit grosser Schärfe feststellen, während sie für die anderen Salze sowie für die Säuren und Basen weniger gut zu finden waren. Wie wir sehen werden, ist dies in den Verhältnissen begründet. Als Zersetzungswerte für metallausscheidende Lösungen wurden gefunden: [1])

$ZnSO_4$	= 2,35 Volt	$Cd(NO_3)_2$	= 1,98 Volt
$ZnBr_2$	= 1,80 »	$CdSO_4$	= 2,03 »
$NiSO_4$	= 2,09 »	$CdCl_2$	= 1,88 »
$NiCl_2$	= 1,85 »		
$Pb(NO_3)_2$	= 1,52 »	$CoSO_4$	= 1,92 »
$AgNO_3$	= 0,70 »	$CoCl_2$	= 1,78 »

Die Zersetzungswerte der Sulfate und Nitrate desselben Metalls sind, wie der Versuch mit Kadmium und andere Versuche mit Alkalien zeigen, nahe gleich. Man sieht, dass für die verschiedenen Metalle die Zersetzungswerte verschieden sind.

Für die Basen und Säuren kann das Ergebnis dahin zusammengefasst werden, dass ein »maximaler« Zersetzungspunkt besteht, den die meisten zeigten und der von keinem Stoff überschritten wurde. Er liegt bei rund 1,70 Volt. Nur von den Säuren gab es mehrere, die einen niederen und unter einander verschiedenen Zersetzungswert zeigten.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8, 299. 1891.

Säuren.

Schwefelsäure	= 1,67	Volt
Salpetersäure	= 1,69	»
Phosphorsäure	= 1,70	»
Monochloressigsäure	= 1,72	»
Dichloressigsäure	= 1,66	»
Malonsäure	= 1,69	»
Überchlorsäure	= 1,65	»
Rechtsweinsäure	= 1,62	»
Brenztraubensäure	= 1,57	»
Trichloressigsäure	= 1,51	»
Salzsäure	= 1,31	»
Stickstoffwasserstoffsäure	= 1,29	»
Oxalsäure	= 0,95	»
Bromwasserstoffsäure	= 0,94	»
Jodwasserstoffsäure	= 0,52	»

Basen.

Natronlauge	= 1,69	Volt
Kalilauge	= 1,67	»
Ammoniak	= 1,74	»
$^1/_4$-n. Methylamin	= 1,75	»
$^1/_2$-n. Diäthylamin	= 1,68	»
$^1/_8$-n. Tetramethylammoniumhydrat	= 1,74	»

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien endlich, die von stark dissociierten Säuren mit dem maximalen Zersetzungspunkt stammen, wie die Sulfate und Nitrate, zeigen annähernd den gleichen Zersetzungspunkt, rund 2,20 Volt. Die Chloride, Bromide, Jodide haben niedrigere, die aber unabhängig von der Natur des Alkalimetalls sind. Es zeigen sich hier additive Verhältnisse, die in der gegenseitigen Unabhängigkeit der an den Elektroden vorhandenen Potentialsprünge ihren Grund haben; die Differenzen zwischen den Werten für die einzelnen Halogenverbindungen der Alkalien, des Wasserstoffes und der Metalle sind nahezu gleich, z. B. ist die Differenz zwischen Chlor- und Bromwasserstoffsäure gleich der zwischen Chlor- und Bromnatrium.

Das Salz einer schwach dissociierten Säure, z. B. essigsaures Natrium, oder das Salz einer schwach dissociierten Basis,

z. B. schwefelsaures Ammonium, zeigt stets einen geringeren Wert als das Salz einer stark dissociierten Säure und Basis, vorausgesetzt, dass es sich nur um Säuren und Basen mit maximalem Zersetzungspunkt handelt. Die halogenwasserstoffsauren Salze des Ammoniums zeigen auch niedrigere Zersetzungswerte als die entsprechenden Salze der Alkalien; und zwar sind die Differenzen zwischen den entsprechenden Salzen gleich.

Was den Einfluss der Verdünnung bei den Säuren und Basen anlangt, so ergab sich, dass bei allen, bei denen an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt wird, der Zersetzungswert von der Verdünnung unabhängig ist. Es sind dies alle ausser den Säuren mit niedrigerem als dem maximalen Zersetzungspunkt. Bei letzteren Säuren steigt er mit steigender Verdünnung, um schliesslich den »maximalen« Wert zu erreichen. Bei Salzsäure liess sich dies gut beobachten:

		Zersetzungspunkt.
2/1	n. Chlorwasserstoffsäure	1,26 V.
1/2	» »	1,34 »
1/6	» »	1,41 »
1/16	» »	1,62 »
1/32	» »	1,69 »

Bemerkenswert ist ferner, dass, wenn der maximale Zersetzungspunkt erreicht ist, dann die Chlorwasserstoffsäurelösung nicht mehr in Wasserstoff und Chlor, sondern in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird.

Vorstehende Versuche waren mit Platindrahtelektroden angestellt. Bei Anwendung anderer indifferenter Stoffe, wie Gold oder Kohle, ändern sich die einzelnen Zersetzungswerte, wenn auch die gegenseitigen Beziehungen die gleichen bleiben.

Um weiteren Einblick in die Vorgänge bei der Polarisation zu erhalten, untersuchte Le Blanc[1]) bei den metallausscheidenden Lösungen den einzelnen Potentialsprung, den die Kathode, d. h. die Elektrode, an der das Metall ausgeschieden wird, bei Einschaltung von Null an steigender elektromotorischer Kräfte zeigt. Hierbei ergab sich das ausserordentlich einfache Resultat, dass der Potentialsprung der Kathode beim Zersetzungspunkt der Lösung gleich der Potentialdifferenz ist, die das

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 333. 1893.

ausgeschiedene Metall freiwillig gegenüber der Lösung zeigt. $^1/_1$ n. Kadmiumsulfatlösung z. B. wird bei 2,03 Volt zersetzt, und bei diesem Wert zeigte die Elektrode, auf der sich das Metall ausgeschieden hatte, + 0,16 Volt gegen den Elektrolyt; metallisches Kadmium in die Lösung gesteckt giebt + 0,16 Volt. In manchen Lösungen, z. B. in $AgNO_3$-Lösung, zeigte die Elektrode schon unterhalb des Zersetzungspunktes (0,70) den Wert, den reines Silber in Silbernitrat giebt. Es rührt dies von dem grossen Bestreben der Silberionen her, sich als Metall elektrisch neutral auszuscheiden.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das Material der indifferenten Elektrode ohne Einfluss auf die Werte des Potentialsprunges ist. Ob Gold, Platin, Kohle oder sonst ein edleres als das in der Lösung enthaltene Metall Anwendung findet, ist von keiner Bedeutung. Daraus geht hervor, dass den Elektroden keine »spezifische Anziehung für die Elektrizität« zugeschrieben werden kann, wozu man früher neigte.

Der Vorgang der Metallausscheidung und Auflösung ist also durchweg als umkehrbar anzusehen.

Wir können uns folgendes Bild von den Vorgängen machen. Tauche ich eine indifferente Elektrode in eine Metallsalzlösung, so muss eine geringe Menge Ionen aus dem Ionenin den metallischen Zustand übergehen und sich auf der Elektrode niederschlagen. Denn wenn die Elektrode keine Spur des betreffenden Metalles besässe, so müsste, wie aus der auch für die Polarisationserscheinungen gültigen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P}{p}$$

ersichtlich ist, da $P = 0$ ist, $\pi = \infty$ sein. π kann aber stets nur einen endlichen Wert haben (sonst könnten wir ja unendlich viel Arbeit gewinnen), und deshalb sind wir gezwungen anzunehmen, dass auf der Elektrode (und auch in der Lösung selbst) stets Spuren des Metalles vorhanden sind. Es wird sich solange Metall ausscheiden, bis die Tendenz der Ionen, sich als Metall niederzuschlagen, gerade durch die elektrostatische Anziehung kompensiert wird; denn die Elektrode ladet sich positiv, die Lösung negativ durch diesen Vorgang. Die sich ausscheidende Menge wird demnach auch von der Tendenz

der Ionen, in den metallischen Zustand überzugehen, abhängig sein. Früher haben wir stets von einer Tendenz des Metalles gesprochen, in den Ionenzustand überzugehen; jetzt sprechen wir, was wir natürlich mit dem gleichen Recht thun können, von einer Tendenz der Ionen, sich als Metall auszuscheiden.

Es muss also an der Elektrode ein bestimmter Potentialsprung existieren. Auf der Elektrode haben wir etwas Metall, in der Lösung Metallionen. Der Potentialsprung braucht aber keineswegs, und ist es fast nie, derselbe zu sein, den das betreffende massive Metall in die Lösung getaucht zeigt. Denn das auf der Elektrode niedergeschlagene Metall hat nicht die Konzentration des massiven Metalles. Diese Auffassung erscheint auf den ersten Blick fremdartig, denn man ist gewöhnt die Konzentration eines Metalles als unveränderlich anzusehen. Dies gilt jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Ist ein Metall nicht in molekularer Schicht vorhanden, so wirkt es nicht mehr als »massives« Metall. Dies bestätigen Versuche von Oberbeck.[1]) Wurden aus Metallsalzlösungen auf ein Platinblech die betreffenden Metalle niedergeschlagen, so zeigten die Bleche in die entsprechende Metalllösung getaucht den Potentialsprung des massiven Metalles, sobald eine bestimmte Menge niedergeschlagen war; unterhalb dieser Menge zeigten sie einen niedrigeren Wert entsprechend der geringeren Konzentration. Wenn wir uns erinnern, dass die Gase und die gelösten Stoffe einen von ihrer Konzentration abhängigen Lösungsdruck haben, so braucht uns dies nicht zu wundern.

Schalte ich nun eine elektromotorische Kraft in dem Sinne zu, dass Metall aus der Lösung ausgeschieden werden soll, so wirke ich der elektrostatischen Anziehung entgegen, und mehr Ionen können sich als Metall ausscheiden. Dadurch wächst aber die Konzentration des festen Metalles, dementsprechend sein Lösungsdruck (P), der einer weiteren Ausscheidung entgegenwirkt, und bald kann diese nicht mehr von statten gehen. Es bedarf dazu einer höheren zugeschalteten Potentialdifferenz. Dies geht nun so fort, bis die Konzentration des Metalles ihr Maximum erreicht hat, d. h. bis sich die Elektrode wie massives Metall verhält. Dann kann eine dauernde Metallausscheidung ohne weitere Erhöhung der zugeschalteten elektromotorischen

---

[1]) Wied. Ann. 31, 336. 1887.

Kraft eintreten, natürlich unter der Voraussetzung, dass der osmotische Druck der Metallionen *p* auch konstant bleibt. Bei Anwendung starker Ströme ist letzteres nicht mehr der Fall; *p* verringert sich dauernd, und deswegen wächst auch der Potentialsprung.

Nun ist zu beachten, dass naturgemäss die Ausscheidung der positiven Ionen an der einen Elektrode unzertrennbar mit der Ausscheidung negativer an der anderen verknüpft ist. Für die letzteren gilt ganz Analoges. Wird dort z. B. Sauerstoff ausgeschieden, so wächst auch die Konzentration des ausgeschiedenen neutralen Gases, und letzteres hat seine höchste Konzentration und damit das Maximum seines der weiteren Zersetzung entgegenwirkenden elektrolytischen Lösungsdruckes erreicht, wenn die Lösung gesättigt ist. Wird noch mehr ausgeschieden, so entweicht es in die Luft.

Hiernach verstehen wir jetzt, wie erst von einer bestimmten elektromotorischen Kraft an ein Elektrolyt dauernd zersetzt werden kann, wenn nämlich, um es nochmals zu wiederholen, die Konzentrationen der an beiden Elektroden ausgeschiedenen neutralen Stoffe ihr Maximum erreicht haben; und wir verstehen ferner, dass eine Elektrode, auf der ein Metall niedergeschlagen wird, bei diesem »Zersetzungspunkt« denselben Potentialsprung wie massives Metall hat. Gleichzeitig sehen wir aber auch, dass keine Notwendigkeit vorliegt, dass gleichzeitig an beiden Elektroden das Maximum der Konzentration erreicht wird; an der einen wird es auch schon unterhalb des Zersetzungspunktes der Lösung eintreten können. Dies ist z. B. bei einer Silberlösung der Fall. Der Zersetzungspunkt liegt für $^1/_1$ n. Silbernitrat bei 0,70 Volt. Der Potentialsprung an der Elektrode, auf der sich Silber ausscheidet, ist aber schon weit unterhalb dieses Zersetzungspunktes gleich dem Potentialsprung, der zwischen massivem Silber und der Lösung besteht.

Die Verhältnisse bei der Polarisation durch Metallionen können als aufgeklärt betrachtet werden. Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Erscheinungen, bei denen gasförmige oder gelöste Stoffe ausgeschieden werden. Diese sind etwas verwickelter, und sie gerade haben das Verstehen der Polarisationsvorgänge lange erschwert. Zum leichteren Verständnis wollen wir zuerst die Kette: platiniertes Platin umgeben von

Wasserstoff — Wasser (mit einem Elektrolyt z. B. Schwefelsäure) — platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff, betrachten. Beide Gase stehen unter Atmosphärendruck. Diese Kette hat (bei 17°) eine elektromotorische Kraft von rund 1,07 Volt und ist als umkehrbar zu betrachten. Schalte ich eine elektromotorische Kraft von 1,07 V dagegen, so findet Gleichgewicht statt, nehme ich eine schwächere, so entsteht aus dem an der Elektrode vorhandenen Wasserstoff und Sauerstoff Wasser, verstärke ich sie, so wird das zwischen den Elektroden befindliche Wasser zerlegt. Für diese Kette ist auch von Smale[1]) mit Hülfe der v. Helmholtz'schen Formel aus der bekannten Bildungswärme des Wassers bei konstantem Druck, die wir gleich 68300 cal bei 17° setzen, und der gemessenen elektromotorischen Kraft des Elementes der Temperaturkoeffizient berechnet worden:

$$\varepsilon_0 \pi - Q = \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}$$

$$96540 \cdot 1{,}07 - 34150 \cdot 4{,}24 = \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}$$

$$-\frac{41500}{96540 \cdot 290} = \frac{d\pi}{dT}$$

$$-0{,}00148 = \frac{d\pi}{dT}\,.$$

Q ist $= \frac{68300}{2}$, da in der Formel nur die auf ein Äquivalent bezügliche Wärmetönung zum Ausdruck kommt. Gefunden wurde in genügender Übereinstimmung für $\frac{d\pi}{dT}$ zwischen 0 und 68° 0,00141 im Mittel.

Würden wir nicht Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck, sondern unter geringeren Druck stellen, so müssten die Werte für die elektromotorische Kraft der Kette, wie wir jetzt mit Sicherheit sagen können, abnehmen. Ja, denken wir uns den Druck der beiden Gase nahezu Null

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 14. 577. 1894. Die Rechnung ist dort nicht ganz richtig geführt und demgemäss ein etwas anderer Wert als nachstehend erhalten worden.

werden, so wird auch die elektromotorische Kraft auf einen winzigen Wert zusammenschrumpfen. Im letzteren Falle sind wir natürlich auch im Stande, Wasser mit einer ganz minimalen elektromotorischen Kraft zu zersetzen. Wir brauchen nur eine die elektromotorische Kraft der Kette um ein Geringes übertreffende Kraft entgegenzuschalten. Wir sehen also bei dieser Anordnung deutlich: die bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zu gewinnende bezw. die zur Zersetzung des Wassers aufzuwendende elektrische Energie — denn beide sind bis auf das Vorzeichen gleich — können von Null an bis zu gewisser Höhe variieren, je nachdem der Druck, d. i. die Konzentration der an den Polen befindlichen Gase, sich ändert. Die Bildungswärmen bei konstantem Druck dagegen sind unabhängig vom Druck, und dies zeigt am schlagendsten, dass kein direkter Zusammenhang zwischen Wärmetönung und elektrischer Energie bestehen kann. Mit Hülfe des sich mit dem Druck ändernden Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft wird aber sicherlich auch in diesem Falle die eine Energiemenge aus der anderen berechenbar sein.

Auf den ersten Blick scheint die Thatsache, dass die Wasserzerlegung schon durch minimale Mengen elektrischer Energie hervorgerufen werden kann, mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie im Widerspruch zu stehen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie fordert, dass zur umkehrbaren Überführung eines Systems aus dem einen in einen anderen Zustand stets die gleiche Arbeit aufgewendet werden muss. Und dies ist hier thatsächlich der Fall. Will ich Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck verwandeln, so kann ich dies einmal, indem ich nur elektrische Energie dazu verwende. Ich brauche nur die oben besprochene Wasserstoff-Sauerstoffkette zu nehmen, in der die Gase unter Atmosphärendruck stehen, und so viel elektromotorische Kraft entgegen zu schalten, dass die Kraft der Kette gerade überwunden wird. Dann verwandele ich allein mit Hülfe von elektrischer Energie Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck. Die gleiche Umwandelung kann ich mir aber auf einem anderen Wege ausgeführt denken. Ich nehme eine Wasserstoff-Sauerstoffkette, in der die beiden Gase unter dem Druck

von sagen wir $^1/_{10}$ Atmosphäre stehen. Da die elektromotorische Kraft dieser Kette geringer ist, brauche ich zur Überführung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff von $^1/_{10}$ Atmosphäre Druck weniger elektrische Energie als vorhin. Die Arbeit, die der Differenz dieser beiden Energiemengen entspricht, muss ich jedoch gerade noch leisten, um die Gase von $^1/_{10}$ Atmosphäre Druck auf den Druck von 1 Atmosphäre zu komprimieren, so dass in Summa, wenn auch die Wege verschieden, die Arbeitsleistungen gleich geblieben sind.

Wir haben nun gesehen, dass bei Anwendung platinierter Elektroden die Wasserbildung und Zersetzung umkehrbar geschehen kann. Bei Atmosphärendruck kann schon bei 1,07 V Wasser zersetzt werden. Bei Anwendung nicht platinierter Elektroden konnte Wasser erst bei 1,70 Volt zersetzt werden. 1,70 Volt war ja der Zersetzungspunkt für alle Säuren und Basen, die Wasserstoff und Sauerstoff als Zersetzungsprodukte liefern. Lange hat es Wunder genommen, dass in letzterem Fall der Zersetzungspunkt so hoch liegt, trotzdem für Wasserstoff und Sauerstoff nur der Partialdruck der Luft bei diesen Versuchen in Frage kommt. Und weiterhin erschien es merkwürdig, dass der Zersetzungspunkt abhängig ist von der Art der indifferenten Elektrode.

Wir sind jetzt im Stande, uns diese Ergebnisse zu deuten. Vor allem ist zu betonen, dass wir, wenn wir gewöhnliches Platin oder Gold[1]) als Elektroden verwenden, es nicht mehr mit umkehrbaren Erscheinungen zu thun haben. Die Elektroden sind zu wenig lösungsfähig für die ausgeschiedenen Gase. Bei den platinierten Elektroden haben wir Gleichgewicht zwischen der in der Flüssigkeit und der in der Elektrode

---

[1]) Verwendet man Kohle als Material, so spielt die Art der letzteren eine erhebliche Rolle. Immerhin ist die Kohle ziemlich aufnahmefähig für Gase. Diese Eigenschaft kommt ihrer Verwendbarkeit als positive Elektrode bei galvanischen Elementen zu gut. Im Leclanché-Element z. B. entwickelt sich an der Kohle Wasserstoff, der mit Hülfe der Kohle schnell aus der Flüssigkeit an die Luft geschafft wird und damit die »Polarisierbarkeit« des Elementes vermindert. Bei längerer Bethätigung des Elementes kann die Kohle häufig für die Fortführung des ausgeschiedenen Wasserstoffs nicht genügen, das Element »polarisiert« sich. Gönnt man ihm eine Weile Ruhe, so wird der in der Flüssigkeit vorhandene gelöste Wasserstoff entfernt, wodurch das Element seine höhere elektromotorische Kraft wieder erlangt: es »erholt sich«. (Siehe Anhang.)

gelösten, sowie der die Elektrode umgebenden Gasmenge. Genügt die aufgewendete elektromotorische Kraft zur Überwindung der Kraft der Kette, so wird Gas an der Elektrode ausgeschieden, dadurch wird die Konzentration des in Wasser und auch des in der Elektrode gelösten Gases vermehrt. Bald stellt sich aber der alte Zustand wieder her, indem die Elektrode ihren Gasüberschuss an den sie umgebenden Raum, der sehr gross gedacht werden kann, so dass er keine Konzentrationsänderung erleidet, abgiebt und auch eine Übersättigung der Flüssigkeit auf diese Weise verhindert. Das bei weiterer Zersetzung sich ausscheidende Gas trifft also immer auf eine gleichbleibende Gaskonzentration, und seine Ausscheidung kann demnach stets bei dem gleichen Wert der elektromotorischen Kraft erfolgen.

Ganz anders steht die Sache bei den nicht platinierten Platin- oder Goldelektroden. Hier ist die Elektrode so gut wie gar nicht aufnahmefähig für das Gas. Es fehlt hier der Vermittler, der die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases mit der Konzentration des die Elektrode ausserhalb der Flüssigkeit umgebenden Gases ins Gleichgewicht setzt. Von dieser Annahme ausgehend müssen sich nun die Erscheinungen bei Einschaltung einer allmählich wachsenden elektromotorischen Kraft gerade so gestalten, wie sie das Experiment kennen gelehrt hat. Beginne ich mit einer geringen elektromotorischen Kraft, so wird, da anfangs die Konzentration des im Wasser gelösten Wasserstoffs und Sauerstoffs gering ist, bald eine kaum merkbare Zersetzung des Wassers eintreten. Bei jeder weiteren Steigerung der angewandten elektromotorischen Kraft wird höchstens so viel Wasser zersetzt, bis das an den Elektroden gelöst bleibende Gas in der Konzentration vorhanden ist, in der es mit platinierten Elektroden kombiniert gerade diese elektromotorische Kraft geben würde. Eine höhere Konzentration kann offenbar nicht erzielt werden, denn man könnte sonst ein perpetuum mobile herstellen. Daher haben wir auch am Galvanometer stets einen Ladungsstrom beobachtet, der nach kurzer Zeit aufhörte. Störungen verursacht nur die Diffusion; durch sie wird, indem das Gas von der Elektrode hinweggeführt wird, immer die Konzentration vermindert, so dass eine neue Zersetzung eintreten kann. Auch hiervon giebt uns das Galvanometer Kunde, indem es nicht völlig in die

Nullage zurückgeht und somit einen, wenn auch minimalen Strom anzeigt. Wird nun allmählich durch Einschaltung einer stärkeren elektromotorischen Kraft die Konzentration des ausgeschiedenen Gases immer weiter gesteigert, so wird diese schliesslich so gross, dass das Gas in Form von Blasen entweichen kann; zur Blasenbildung ist eine beträchtliche Arbeitsleistung erforderlich, und so kommt es, dass erst bei verhältnismässig hoher elektromotorischer Kraft ein Entweichen des Gases stattfinden kann. Ist dieser Punkt einmal erreicht, so kann nun ohne weitere Konzentrationssteigerung des an der Elektrode gelösten Gases Wasser zersetzt werden, Gasbläschen entwickeln sich und wir beobachten den sogenannten Zersetzungspunkt, d. h. den Punkt, oberhalb dessen auch ohne Diffusion Wasser dauernd zersetzt werden kann. Er wird, je weniger Diffusion der ausgeschiedenen Bestandteile von der unmittelbaren Umgebung der Elektrode in die übrige Flüssigkeit hinein stattgefunden hat, desto schärfer hervortreten, und die Galvanometerbeobachtung ergiebt in der That manchmal (bei den Metallen) geradezu einen Sprung beim Zersetzungspunkt.

Wie wir also sehen, tritt der Zersetzungspunkt in dem Augenblick ein, in dem ein Entweichen des ausgeschiedenen Gases in den Luftraum stattfinden kann. Dieses Entweichen findet in der Weise statt, dass sich an der Elektrode Bläschen bilden. Es ist dieser Vorgang mit dem des Siedens verglichen worden, und ebenso wie das Sieden kein notwendiger Vorgang ist, sondern häufig Siedeverzüge vorkommen, ebenso ist diese Entwickelung von Bläschen von Zufälligkeiten in gewissen Grenzen abhängig. Manche Elektroden werden diese Entwickelung mehr begünstigen als andere, und daher der verschiedene Zersetzungspunkt bei Wechsel des Elektrodenmaterials.

Primäre Wasserzersetzung; Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Trennungen. Synthese organischer Verbindungen. Die elektromotorische Kraft der Wasserstoff - Sauerstoffkette ist abhängig von der Konzentration der beiden Gase, aber nahezu unabhängig von der Natur des Elektrolyts. Ob wir Säure oder Basis verwenden, ist beinahe gleichgültig. Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich zusammen aus dem Potentialsprung an der Wasserstoffelektrode

und dem Potentialsprung an der Sauerstoffelektrode. Der erste ist abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen, der zweite von der Konzentration der Hydroxylionen. Da jedoch nach dem Massenwirkungsgesetz das Produkt der Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxylionen stets konstant ist, gleichgültig, welche anderen Stoffe sonst noch in Lösung vorhanden sind, so kommt es, dass, wenn auch die Werte für die Einzelpotentialsprünge mit dem Wechsel des einheitlichen Lösungsmittels stark schwanken, doch ihre Summe den gleichen Wert behält. (Siehe Seite 187.) Abgesehen von Metallsalzlösungen, die durch Wasserstoff, und solchen von Chloriden, Bromiden, Jodiden u. s. w., die durch freien Sauerstoff reduziert werden können, spielen bei der Zersetzung durch den elektrischen Strom nur die Ionen des Wassers, nicht die des gelösten Elektrolyten eine Rolle, und wir können mit dieser Einschränkung den Satz aussprechen: Bei der Elektrolyse findet eine primäre Wasserzersetzung statt; die Leitung geschieht durch sämtliche in der Lösung vorhandene Ionen; an den Elektroden geht jedoch der Vorgang vor sich, der am leichtesten geschehen kann, und dies ist eben die Ausscheidung von Wasserstoff- und Hydroxylionen. So haben wir z. B. bei der Elektrolyse von $K_2 SO_4$, wenn es sich um nicht zu starke Ströme handelt, keinerlei Anlass, das Kalium und das SO_4-Radikal ausgeschieden zu denken und diese sekundär auf das Wasser einwirken zu lassen. Mir scheint diese bisher übliche Annahme eine unnötige Komplikation mit sich zu bringen. Thatsächlich beobachten wir doch nur Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff. Ferner haben wir gesehen, dass Wasserbildung und Zersetzung einen umkehrbaren Vorgang darstellen, also bei der Zersetzung von Wasser kein unnötiger Arbeitsverlust einzutreten braucht; mit der Annahme sekundärer Reaktionen pflegt aber ein solcher verknüpft zu sein.

Ein Mangel an Wasserstoff- und Hydroxylionen kann niemals eintreten, denn aus dem nicht dissociierten Wasser müssen sich sofort neue bilden, da das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen stets einen bestimmten Wert haben muss.

Nach diesen Erörterungen können wir auch das bei der Polarisation zwischen unplatinierten Platinelektroden erhaltene Zahlenmaterial vollkommen verstehen. Wir betrachten zuerst die Stoffe, bei denen Wasser zersetzt wird. Basen und Säuren

müssen die gleichen Werte geben, da, wie oben schon gesagt, die Produkte der Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentrationen an den Elektroden und demnach auch die Summen der Potentialsprünge den gleichen Wert behalten. Bei der Elektrolyse von Salzen müssen wir höhere Werte bekommen, da an der Elektrode, an der sich Wasserstoff ausscheidet, Basis entsteht und damit die OH-Ionen sich anhäufen, wodurch die Konzentration der Wasserstoffionen zurückgedrängt wird und der Potentialsprung steigt. Ein gleiches gilt für die andere Elektrode, an der sich Säure bildet, wodurch die Konzentration der Hydroxylionen verringert wird. Je weniger dissociiert die Basis und die Säure sind, desto geringer wird die Steigung sein, was auch beobachtet worden ist.

Da stets das Ion ausgeschieden wird, zu dessen Ausscheidung die geringste elektromotorische Kraft nötig ist, so kommen die anderen ausser den Wasserstoff- und Hydroxylionen vorhandenen nur in Betracht, wenn die zu ihrer dauernden Ausscheidung nötige elektromotorische Kraft geringer ist. Deswegen liegt der Zersetzungspunkt der Halogenwasserstoffsäuren u. s. w., die keinen Sauerstoff ausscheiden, tiefer als der der Sauerstoff ausscheidenden Säuren. Und während bei den Säuren und Basen, die in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt werden, der Zersetzungspunkt von der Konzentration unabhängig ist, da das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionen den gleichen Wert behält, steigt er bei den Halogenwasserstoffsäuren mit fallender Konzentration, weil die Halogen- und Wasserstoffionen an Zahl abnehmen. In Folge letzteren Umstandes steigt die Anzahl der Hydroxylionen stets. Schliesslich wird eine Verdünnung erreicht werden, bei der leichter Sauerstoff als Halogen dauernd entwickelt werden kann, und die Säure muss dann den Zersetzungspunkt des Wassers zeigen. Diesen Fall haben wir bei der Chlorwasserstoffsäure verwirklicht gesehen.

Die verschiedenen Metalle haben, wie schon erwähnt, verschiedene Zersetzungspunkte. Aus dieser Thatsache ergiebt sich nun die Folgerung, und ihre Richtigkeit ist von Freudenberg[1]) bestätigt worden, dass es glücken muss, durch stufenweise Verstärkung der elektromotorischen Kraft aus einem

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 97. 1893.

Gemisch von Metallsalzen die verschiedenen Metalle nach einander quantitativ auszuscheiden[1]). Hat man z. B. ein Gemisch von Kupfer- und Kadmiumsalzen und wählt die elektromotorische Kraft derart, dass sie zur dauernden Ausscheidung des Kadmiums noch nicht genügt, wohl aber zur Ausscheidung des Kupfers, so bekommt man das Kupfer allein quantitativ aus der Lösung heraus. Ist alles Kupfer ausgeschieden, so hört der Strom einfach auf, so dass eine Beobachtung der Elektrolyse und ein Abpassen nicht weiter nötig ist. Zwar wächst die zur Ausscheidung des Kupfers nötige Kraft, je verdünnter die Lösung wird, in der durch die bekannte Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P}{p}$$

gegebenen Weise, da aber das Wachstum, wenn eine ursprüngliche $^1/_{10}$ n. Lösung $^1/_{1000000}$ n. (Grenze der analytischen Nachweisbarkeit) geworden ist, nicht ganz 0,3 Volt für ein einwertiges und halb so viel für ein zweiwertiges Metall beträgt, so ist dieser Umstand in den meisten Fällen nicht hinderlich. Nach Ausscheidung des Kupfers wird die elektromotorische Kraft verstärkt und dann das Kadmium ausgeschieden. Auf diesem Wege haben sich eine Anzahl Trennungen, die bisher,

---

[1]) Bemerkt muss werden, dass schon in den achtziger Jahren von M. Kiliani auf die Möglichkeit hingewiesen wurde, durch Abstufung der elektromotorischen Kraft elektrolytische Trennungen vorzunehmen. Er hat auch die Trennung von Kupfer und Silber auf diesem Wege ausgeführt. Er kam auf diesen Gedanken in Folge der Verschiedenheiten der Wärmetönungen, die die einzelnen Metalle zeigen, und berechnete aus ihnen auch direkt die zur Abscheidung der einzelnen nötige elektrische Energie. In dieser Weise darf die Rechnung, wie wir gesehen haben, nicht geführt werden. Vielleicht ist dieser Umstand mit Schuld, dass seine Anregung spurlos vorüberging — mir selbst sind Kilianis Arbeiten erst später bekannt geworden —, wohl mehr aber noch die allgemeine Unklarheit über die bei der Polarisation eintretenden Verhältnisse. Man war sich keineswegs darüber klar, dass erst oberhalb einer bestimmten angewandten elektromotorischen Kraft dauernd Metall abgeschieden werden kann, unterhalb nur analytisch nicht in Betracht kommende oder gar unwägbare Mengen. Man neigte vielmehr zu der Meinung, dass auch bei niederen Kräften ganz gut merkbare Mengen Metall niedergeschlagen würden. Nach dieser Ansicht musste eine durch Regelung der elektromotorischen Kräfte ausgeführte Trennung zweier Metalle mehr als ein zufälliges als ein den Verhältnissen nach notwendiges Ergebnis erscheinen.

wo man nur die Stromstärke, nicht aber die elektromotorische Kraft regulierte, nicht geglückt waren, ausführen lassen. Und man wird fortan bei allen Elektrolysen diesen Umstand im Auge zu behalten haben.

Neben den neutralen oder sauren Lösungen eignen sich besonders die Lösungen der Doppelverbindungen mit oxalsaurem Ammonium oder Cyankalium zu solchen Trennungen. In letzteren können vielfach Metalle von einander geschieden werden, deren Trennung in saurer Lösung nicht mehr glückt. So kann Platin von den ihm nahestehenden Metallen Silber, Quecksilber, Gold, d. h. von den Metallen mit wenig verschiedenem Lösungsdruck, in saurer Lösung nicht geschieden werden, wohl aber gelingt die Scheidung vorzüglich in Cyankaliumlösung. Es beruht dies auf der Bildung des komplexen Salzes $2\,\overset{+}{K} - \overset{--}{Pt(Cy)_6}$, dessen negatives Ion nur zu einem ausserordentlich geringen Teil in $\overset{++++}{Pt}$ und $6\,\overset{-}{Cy}$ gespalten ist. In Folge dieser unendlich geringen Ionenkonzentration wird das Platin von Strömen mit einer für die anderen Metalle, die mehr Ionen haben, zur Ausscheidung genügenden elektromotorischen Kraft nicht gefällt. (Siehe auch S. 141.)

Wie soeben gesagt, hat man bisher nur die Stromstärke bei der quantitativen Trennung der Metalle geändert. Hat man ein Gemisch von Zink-, Kupfer- und Silbersalzen in saurer Lösung, so muss, da an der Elektrode stets der Vorgang eintritt, zu dem die geringste Arbeitsleistung gebraucht wird, aus der Lösung sich zuerst das Silber ausscheiden, wenn die Stromstärke immer derart geregelt wird, dass noch genügend Silberionen an der Elektrode vorhanden sind, auch bei Anwendung sehr hoher elektromotorischer Kraft. Doch muss der Strom im richtigen Augenblick unterbrochen worden, sonst scheidet sich das nächst leicht ausscheidbare Metall aus. Hat man Silber und Kupfer ausgeschieden, so kommt der Wasserstoff an die Reihe. Um aus saurer Lösung auch gleichzeitig das Zink herauszubekommen, muss man jetzt die Stromstärke so steigern, dass die vorhandenen Wasserstoffionen nicht ausreichen und auch Zinkionen sich mit an der Ausscheidung beteiligen können. Offenbar ist es stets rationeller, wo es angeht, die elektromotorische Kraft zu regeln; man vermeidet dadurch Energieverschwendung. Bis auf die letzten Jahre ist die ganze

elektrolytische Abscheidung wohl rein empirisch betrieben worden, ohne nähere Kenntnis der theoretischen Bedingungen.

Zum Schluss sei noch ein Wort über die Elektrolyse organischer Verbindungen, speziell organischer Säuren, gesagt. Man benutzt sie häufig zur Darstellung neuer Körper. Das bekannteste Beispiel dafür ist die Zersetzung der Essigsäure in Wasserstoff einerseits, Äthan und Kohlensäure andererseits.

$$2\,C\overset{-}{H}_3COO,\ 2\overset{+}{H} = C_2H_6 + 2CO_2 + H_2.$$

Gerade in neuester Zeit sind solche elektrolytische Vorgänge öfters zur Darstellung bestimmter Verbindungen benutzt worden. So haben letzthin Crum-Brown und Walker[1]) bei der Elektrolyse der Äthylkaliumsalze normaler zweibasischer Säuren als Hauptprodukte Diäthylester normaler Säuren derselben homologen Reihe erhalten:

$$2\,C_2H_5\overset{-}{CO}_2\,(CH_2)_x\,COO =$$
$$= C_2H_5\,CO_2\,(CH_2)_{2x}\,CO_2\,C_2H_5 + 2\,CO_2.$$

Diese Synthesen gehen meistens nur in konzentrierten Lösungen und bei grossen Stromstärken vor sich. In verdünnter Lösung bei nicht zu starker Stromstärke wird nur Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt. Dies erklärt sich aus folgender Überlegung. An der Anode (wohin die Anionen wandern) sind $\overline{O}H$- und Säureionen. Da der »Zersetzungspunkt« für das $\overline{O}H$-Ion niedriger ist, wird Sauerstoff entwickelt. Aus dem nicht dissociierten Wasser bilden sich neue $\overline{O}H$-Ionen; die Neubildungsgeschwindigkeit ist jedoch nicht unendlich gross, sondern hat einen endlichen Wert. Wird die Stromstärke zu gross, so können nicht mehr genügend $\overline{O}H$-Ionen aus dem Wasser nachgeliefert werden, und die Säureionen treten nun zum Teil an ihre Stelle. Die Konzentrierung der Lösung wirkt in gleichem Sinne wie die Verstärkung des Stromes; ohne auf die Einzelheiten hier einzugehen, erhellt dies schon daraus, dass hierdurch der osmotische Druck der Säureionen vergrössert und demnach ihr Übergang in den neutralen Zustand erleichtert wird.

---

[1]) Lieb. Ann. 261, 107. 1891; 274, 41. 1893.

Für die Wahl des Kaliumsalzes statt der freien Säure dürfte häufig die grössere Leitfähigkeit des ersteren sprechen.

Es sei hier nochmals betont, dass die bisherige Annahme, welche die Ionen primär sich ausscheiden lässt, die durch Stromleitung an die Elektrode kommen, und die ausgeschiedenen Bestandteile dann sekundär auf Wasser oder andere Stoffe einwirken lässt, mir als nicht sachgemäss erscheint. Dass Leitung des Stromes und Zersetzung an den Elektroden garnicht in dem engen Zusammenhang stehen, in den sie bisher gebracht sind, zeigt schon die einfache Überlegung, dass bei der Elektrolyse eines jeden Elektrolyten an jeder Elektrode mehr Ionen ausgeschieden werden als durch Wanderung hinzukommen (Seite 54). Es muss also unter allen Umständen auch ein Teil von den an der Elektrode ursprünglich vorhandenen Ionen, die garnicht gewandert sind, ausgeschieden werden.

Entschieden vorzuziehen ist meiner Meinung nach folgende schon kurz erwähnte Auffassung: Stromleitung und Ausscheidung an der Elektrode stehen nicht in engem Zusammenhang, an der Stromleitung beteiligen sich sämtliche vorhandene Ionen, an der Elektrode werden jedoch stets die Ionen zuerst ausgeschieden, zu deren Ausscheidung die geringste Arbeitsleistung erforderlich ist, und so kann es kommen, dass z. B. Wasser, das an der Stromleitung kaum einen messbaren Anteil hat, bei der Zersetzung an den Elektroden eine Hauptrolle spielt. Der Annahme sekundärer Reaktionen bedarf es im allgemeinen nicht.

Nachstehendes Beispiel dürfte wohl geeignet sein, die Einfachheit der neuen Auffassung gegenüber der alten zu zeigen. Wir elektrolysieren mit nicht zu starkem Strom ein ziemlich konzentriertes Gemisch von Kalium-, Kadmium-, Kupfer- und Silbersalzen in wässeriger Lösung zwischen Platinelektroden. Durch Leitung kommen an die negative Elektrode gleichzeitig $\overset{+}{K}$-, $\overset{++}{Cd}$-, $\overset{++}{Cu}$- und $\overset{+}{Ag}$-Ionen. Das experimentelle Resultat ist, dass zuerst nur metallisches Silber ausgeschieden wird, nach einiger Zeit beginnt, wenn die Anzahl der vorhandenen Silberionen für die Stromdichte nicht mehr genügt, auch die Ausscheidung des Kupfers, dann die des Kadmiums und schliesslich die des Wasserstoffs. Ist hier nicht der denkbar einfachste

Ausdruck für das Versuchsergebnis durch den Satz gegeben: Zuerst kommen (primär) die Ionen zur Ausscheidung, die ihre Elektrizität am leichtesten abgeben; die anderen müssen sich gedulden, bis nach Entfernung ersterer die Reihe an sie kommt? Der Vorgang vollzieht sich glatt und übersichtlich.

Und wie ist es nach der anderen Auffassung? Da werden Kalium, Kadmium, Kupfer und Silber gleichzeitig ausgeschieden, das Kalium kann nun aus dem Wasser Wasserstoff, sowie aus dem Kadmiumsalz Kadmium, aus dem Kupfersalz Kupfer, aus dem Silbersalz Silber fällen (denn man kann nicht gut annehmen, dass sich stets unmittelbar neben dem Kalium ein zum Ausfallen bereites Silberteilchen vorfinden wird, sondern das Kalium wird das zufällig vorhandene beliebige Metallteilchen ausfällen müssen), der Wasserstoff wieder kann aus dem Kadmiumsalz Kadmium, aus dem Kupfersalz Kupfer, aus dem Silbersalz Silber fällen, das Kadmium weiter aus dem Kupfersalz Kupfer und aus dem Silbersalz Silber, und endlich muss das Kupfer aus dem Silbersalz Silber fällen! Es ist diese Auffassung des Vorganges doch gewiss nicht als einfach zu bezeichnen und wozu nur die Annahme aller dieser sekundären Reaktionen, die niemand beobachtet hat, wo man doch ohne sie auskommen kann!

VIII.

Anhang.

1. Die gebräuchlichen galvanischen Elemente.

In Kürze seien noch die chemischen Vorgänge erörtert, die sich in galvanischen Elementen abspielen. Das, was früher in den Kapiteln Elektromotorische Kräfte und Polarisation, speziell über den Einfluss der Verdünnung (Seite 186), gesagt ist, wird im wesentlichen als bekannt vorausgesetzt.

a. Konstante Elemente. Neben dem Daniell-Elemente benutzt man nach Seite 102 als sogenannte Normal-Elemente das Helmholtz'sche, Clark- und Weston-Element: Zink — Zinkchlorid — Quecksilberchlorür — Quecksilber; Zink — Zinksulfat — Quecksilberoxydulsulfat — Quecksilber; Kadmium — Kadmiumsulfat — Quecksilberoxydulsulfat — Quecksilber. Diese Elemente haben vor dem Daniell-Element den Vorzug, dass sie, richtig hergestellt, beliebig lange aufbewahrt und auch verschickt werden können, ohne ihre elektromotorische Kraft zu ändern, während jenes, hauptsächlich wegen der störenden Diffusion der Zink- und Kupfersulfatlösung in einander, zweckmässig kurz vor dem Gebrauch neu zusammengestellt wird. Statt der reinen Metalle Zink und Kadmium kann man ebenso gut die betreffenden etwa 10% igen Amalgame verwenden. Man benutzt dann am besten eine ⊔⊔ Röhre mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten, bringt in den einen Schenkel das Amalgam, in den anderen Quecksilber, überschüttet letzteres mit festem Oxydulsulfat oder Chlorür und verschliesst beide Schenkel, nachdem sie mit der Zink- bezw. Kadmiumlösung ganz angefüllt sind, mit Korken, die mit Paraffin bedeckt werden. Der chemische Vorgang bei der Bethätigung dieser Elemente besteht darin, dass positive Zink- bezw. Kadmiumionen in Lösung gehen und an der anderen Elektrode positive Quecksilberionen, die aus dem festen

Quecksilbersalz stammen, als Metall niedergeschlagen werden. Im Gegensatz zum Daniell-Elemente können diese Elemente nur für sehr schwache Ströme benutzt werden. In Folge der Schwerlöslichkeit der verwendeten Quecksilbersalze sind die Konzentrationen an Quecksilberionen sehr gering, und die verbrauchten Ionen werden durch Auflösen des überschüssigen Quecksilbersalzes doch nur langsam ergänzt; deswegen sinkt bei etwas stärkerer Beanspruchung die elektromotorische Kraft des Elementes. Hierzu trägt auch noch die gleichzeitig an der negativen Elektrode stattfindende Übersättigung an positiven Ionen bei. Überlässt man das Element dann einige Zeit sich selbst, so stellt sich das ursprüngliche Gleichgewicht wieder her, das Element erholt sich.

Bei dem Clark- bezw. Weston-Element, wo sowohl die Zink- bezw. Kadmium- als auch die Quecksilbersalzlösung gesättigt ist, unterscheidet sich der Zustand des Elementes vor und nach normaler Bethätigung dadurch, dass sich die Amalgammasse etwas vermindert, das feste Zink bezw. Kadmiumsulfat vermehrt, das Quecksilberoxydulsulfat vermindert, das reine Quecksilber vermehrt hat. Die in Lösung gehenden Zink- bezw. Kadmiumionen bekommen ja durch Auflösen festen Quecksilbersalzes die äquivalente Menge SO_4-Ionen geliefert, mit denen sie zu festem Salz zusammentreten. Die Zink- bezw. Kadmium- und die Quecksilberionen behalten die gleiche Konzentration, so lange noch Amalgam und festes Quecksilbersalz vorhanden sind; diese Elemente sind demnach in aller Strenge konstant zu nennen. Das gleiche gilt für das Daniell-Element, wenn man gesättigte Lösung mit Überschuss an festem Salz verwendet. Das Helmholtz'sche Element dagegen konzentriert mit der Zeit seine Zinkchloridlösung, wodurch eine praktisch allerdings unwesentliche Verringerung seiner elektromotorischen Kraft eintritt.

Zu berücksichtigen ist schliesslich die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient eines Elementes setzt sich bei ungeänderter Zusammensetzung in der Hauptsache aus den Temperaturkoeffizienten der beiden Potentialsprünge an den Elektroden zusammen. Bei diesen Elementen, wo wir es mit gesättigten Lösungen, die überschüssiges Salz enthalten, zu thun haben, spielt aber die Änderung der Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur eine

erhebliche Rolle. Dass der Temperaturkoeffizient des Clark-Elementes einen sehr bedeutenden negativen Wert hat, dürfte hauptsächlich in der mit steigender Temperatur stark zunehmenden Löslichkeit des Zinksulfats, d. i. der wachsenden Ionenkonzentration des Zinks, seinen Grund haben. Das Kadmiumsulfat hat eine von der Temperatur sehr wenig abhängige Löslichkeit, und das Weston-Element zeigt auch einen Temperaturkoeffizienten, der nahezu Null ist.

b. Inkonstante Elemente. Während bei den soeben besprochenen Elementen auf die Konstanz der elektromotorischen Kraft allein Gewicht gelegt wird und ihre Höhe sowie die Wohlfeilheit des Materials eine ganz untergeordnete Rolle spielt, kehrt sich das Verhältnis für die im Laboratorium zu den gewöhnlichen elektrischen Arbeiten nötigen Elemente nahezu um. Hier kommt es in erster Linie auf hohe elektromotorische Kraft, sowie billige Arbeitsleistung, weniger auf grosse Konstanz an. Die Zahl der benutzten Elemente ist sehr gross; hier wollen wir nur drei näher betrachten.

Vielfach war in früherer Zeit, neuerdings weniger, das Element: Zink — Salmiak — Chlorkalk — Kohle in Gebrauch. Die Salmiak- oder Chlornatriumlösung und die Chlorkalklösung sind durch eine poröse Thonzelle getrennt.

Bei der Bethätigung des Elementes entstehen Zinkionen an der negativen und Chlorionen an der positiven Elektrode; der Chlorkalk bildet die Vorratskammer für die zu bildenden Chlorionen, die Kohle vermittelt die Leitung. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes ist anfangs erheblich, weil einerseits die Konzentration der Zinkionen in der Salmiaklösung verschwindend, andererseits der Lösungsdruck des Chlors im Chlorkalk bedeutend ist. Bei Gebrauch erhöht, sich die Konzentration der Zink- wie der Chlorionen, und beides vermindert die elektromotorische Kraft; der Lösungsdruck des Chlors bleibt, so lange fester Chlorkalk vorhanden ist, konstant.

Lässt man Chlorkalk und Thonzelle fort und ersetzt die reine Kohle durch eine Mischung von Braunstein und Kohle, so hat man das viel benutzte Leclanché-Element. Hierbei hat man die Wirkung der Kohle und die des Braunsteins zu unterscheiden, wir wollen vorerst von letzterem absehen. Wird das Element geschlossen, so geht Zink in Lösung, und Wasserstoffionen, die leichter herausgehen als die NH_4-Ionen, die die Leitung

vermitteln, werden an der Kohle ausgeschieden. Kohle hat ein bedeutendes Lösungsvermögen für Gase, führt den ausgeschiedenen Wasserstoff schnell in die Atmosphäre fort und verhindert so eine Anhäufung von in Wasser gelöstem Wasserstoff, durch die die Ausscheidung neuer Wasserstoffionen erschwert, d. h. die elektromotorische Kraft sinken würde. Letzteres tritt in der That ein, wenn man das Element überanstrengt; die Kohle kann dann den sich massenhaft entwickelnden Wasserstoff nicht schnell genug fortführen. Gönnt man dem Element einige Ruhe, so tritt »Erholung« ein.

Zu dieser Wirkung der Kohle tritt nun noch die des Braunsteins, die wir uns folgendermassen veranschaulichen können. Da jeder Körper eine gewisse Löslichkeit besitzt, so müssen wir auch dem Braunstein MnO_2 eine solche zuschreiben, und wir können sagen, dass in Lösung $\overset{++++}{Mn}$-Ionen und die dazugehörigen $\overline{O}H$-Ionen vorhanden sind. Die vierwertigen Manganionen haben das Bestreben, positive Elektrizität an die Elektrode abzugeben und in zweiwertige Ionen n überzugehen. Während demnach an der negativen Elektrode Zinkionen sich bilden, wird an der positiven die entsprechende Menge vierwertiger Manganionen in zweiwertige verwandelt, und es bildet sich dort Manganchlorür; aus dem festen Braunstein ergänzen sich die verbrauchten $\overset{++++}{Mn}$-Ionen. Je nach der verwendeten Braunstein-Kohlemischung wird die eine oder die andere Reaktion in den Vordergrund treten. Bei längerem Gebrauch sinkt die elektromotorische Kraft, hauptsächlich in Folge der Anhäufung von Zinkionen; man kann den Übelstand durch Ersatz der alten Salmiaklösung durch frische beseitigen.

Ein anderes viel benutztes Element, das besonders hohe elektromotorische Kraft liefert, ist das Chromsäure-Element: Zink — Chromsäure — bezw. Natriumbichromat und Schwefelsäure — Kohle. An der negativen Elektrode entstehen natürlich wieder Zinkionen; die an der positiven Elektrode sich abspielenden Reaktionen sind etwas verwickelter. Nehmen wir an, dass hier die Ionen $\overset{=}{CrO_4}$ vorhanden sind, so ist das Chrom hierin sechswertig. Ähnlich wie wir nun in der Platinchlorwasser-

stoffsäure $\overset{+}{\text{H}}\text{-}\overset{=}{\text{Pt}\,\text{Cl}_6}$ als wahrscheinlich annehmen, dass der Komplex
$\overset{+}{\text{H}}$
$\overset{=}{\text{Pt}\,\text{Cl}_6}$ in vierwertige Platinionen und einwertige Chlorionen zum, wenn auch sehr geringen, Teil gespalten ist (siehe auch Seite 141), wird auch hier die Annahme statthaft sein, dass der Komplex $\overset{=}{\text{Cr}\,\text{O}_4}$ einige sechswertige Chromionen nebst den zugehörigen $\overset{-}{\text{O}}\text{H}$-Ionen liefert. Die hochwertigen Chromionen haben nun das starke Bestreben, in minderwertige — wohl dreiwertige — überzugehen, und von diesem bei der Bethätigung des Elementes sich vollziehenden Übergang rührt, ausser von dem Potentialsprung an der Zinkelektrode, die hohe elektromotorische Kraft her. Mit der Zeit vermehrt sich die Anzahl der Zinkionen und die Anzahl der dreiwertigen Chromionen, und es vermindert sich die Konzentration der sechswertigen Chromionen, und jeder der drei Vorgänge verursacht eine Schwächung der elektromotorischen Kraft. Thatsächlich nimmt auch die Kraft der Chromsäure-Elemente schnell ab.

---

2. Die Akkumulatoren.

Unter Akkumulatoren oder »Sammlern« versteht man Vorrichtungen, in denen elektrische Energie in Form von chemischer aufgespeichert werden kann, um dann nach Belieben wiederum in Form von elektrischer Energie verbraucht werden zu können. Man kann schliesslich jedes umkehrbare Element als Akkumulator verwenden; wenn ich durch ein gebrauchtes Daniell-Element einen elektrischen Strom hindurchschicke, der vom Kupfer durch die Flüssigkeit zum Zink geht, so bringt dieser Kupfer in Lösung und scheidet Zink aus, kurz, speichert mir elektrische Energie in Form von chemischer auf.

In der Praxis bedient man sich fast ausschliesslich des Bleiakkumulators.[1]) Man stellt ihn her, indem man z. B. zwei Bleiplatten als Elektroden verwendet und sie mit einer besonders präparierten Schicht Bleioxyd oder Bleisulfat bedeckt. Leitet

[1]) In Betreff näherer Einzelheiten über die Herstellung und Behandlungsweise von Akkumulatoren verweise ich auf Heim »Die Akkumulatoren«, Leipzig, Oskar Leiner, und auf Elbs »Die Akkumulatoren«, Leipzig, Johann Ambrosius Barth.

man nun einen Strom hindurch unter Verwendung von ca. 20 %iger Schwefelsäure als Elektrolyten, so bildet sich an der Eintrittsstelle der positiven Elektrizität in die Schwefelsäure Bleisuperoxyd (bezw. ein Hydrat), an der Eintrittsstelle der negativen metallischer Bleischwamm. Habe ich genügend Elektrizität durchgeleitet, so ist der Akkumulator geladen. Bei der Entladung verwandelt sich sowohl das Bleisuperoxyd, wie das metallische Blei wieder in Bleisulfat. Der chemische Vorgang besteht also im wesentlichen darin, dass beim Laden des Akkumulators das an den Elektroden vorhandene Bleisulfat einerseits in Superoxyd, andererseits in metallisches Blei verwandelt wird, und beim Entladen diese beiden Stoffe wiederum Bleisulfat liefern. Die zugehörige chemische Wärmetönung hat nach den Untersuchungen von Streintz[1]) folgenden Wert:

$$PbO_2 + 2\,H_2SO_4\,aq + Pb = 2\,PbSO_4 + aq + 87\,000\ \text{cal.}$$

Berechnet man aus dieser Wärmetönung unter der Annahme völliger Verwandlung in elektrische Energie die elektromotorische Kraft des Akkumulators, so erhält man 1,885 Volt, was mit dem für verdünnte Schwefelsäure experimentell gefundenen Werte von 1,900 V gut übereinstimmt. Aus dieser Übereinstimmung folgt weiterhin, dass die elektromotorische Kraft von der Temperatur nahezu unabhängig sein muss (Seite 114), und auch dies hat Streintz bestätigen können. Es ist somit höchst wahrscheinlich, dass der Prozess im wesentlichen in der angegebenen Weise verläuft.

Auf Grundlage der Ionentheorie ist bisher der Vorgang noch nicht erläutert worden; im folgenden soll dazu der Versuch gemacht werden.

Ist der Akkumulator geladen und zum Gebrauch hergerichtet, so ist die positive Elektrode mit Bleisuperoxyd, die negative mit Bleischwamm bedeckt; zwischen beiden befindet sich Schwefelsäure. Beim Leclanché-Element haben wir kurz vorher erörtert, dass Braunstein (MnO_2) in Berührung mit Wasser vierwertige Manganionen nebst den zugehörigen $\overline{O}H$-Ionen bilden muss; analog muss es an der positiven Elektrode des Bleiakkumulators auch vierwertige $\overset{++}{\underset{++}{Pb}}$-Ionen geben, und

[1]) Wien, Akad. Ber. 103, Jan. 1894.

ebenso wie bei der Bethätigung des Leclanché die vierwertigen Manganionen in zweiwertige übergehen, gehen bei der des Akkumulators die vierwertigen Bleiionen in zweiwertige über, *und dieser Vorgang ist die hauptsächlichste Quelle für die elektromotorische Kraft des Akkumulators.* Die verbrauchten vierwertigen Bleiionen werden aus dem festen Superoxyd ergänzt; die gebildeten zweiwertigen Bleiionen bleiben nicht in Lösung, sondern treten, da Bleisulfat schwer löslich ist, d. h. das Produkt der Konzentrationen der $\overset{++}{Pb}$- und $\overset{=}{SO_4}$-Ionen einen kleinen Wert hat, mit den in der Lösung vorhandenen $\overset{=}{SO_4}$-Ionen zu festem Bleisulfat zusammen.

An der negativen Elektrode geht das metallische Blei in zweiwertige Ionen über, ein Vorgang, der ohne nennenswerten Potentialsprung erfolgt. Auch hier entsteht aus den $\overset{++}{Pb}$- und $\overset{=}{SO_4}$-Ionen festes $Pb\,SO_4$.

Aber nicht nur die Umwandlung des Bleisuperoxyds und des metallischen Bleies in Bleisulfat können wir mit Hülfe der Ionentheorie uns veranschaulichen, sondern wir finden auch eine Erklärung für das allmähliche Sinken der elektromotorischen Kraft eines arbeitenden Akkumulators. Die Grösse des Potentialsprunges an der positiven Elektrode hängt ab von der Konzentration der vierwertigen und der zweiwertigen Bleiionen (Seite 190), die des Potentialsprunges an der negativen von der Konzentration der zweiwertigen Bleiionen bei überschüssigem metallischem Blei. Nun verringert sich aber mit der Zeit die Konzentration der vierwertigen, und es steigt die der zweiwertigen Bleiionen, wie aus folgender Überlegung ersichtlich wird: An der Bleisuperoxydelektrode haben wir eine gesättigte Lösung dieses Stoffes, d. h. das Produkt der Konzentrationen der $\overset{++++}{Pb}$- und der 4. Potenz der $\overset{-}{OH}$-Ionen[1]) hat hier einen konstanten Wert; andererseits müssen aber auch zwischen diesen Ionen und denen der Schwefelsäure bestimmte Beziehungen obwalten, so muss das Produkt der Konzentrationen der $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$ einen Wert haben, der gleich der Dissociationskonstanten

[1]) Weil zu einem Bleiion vier $\overset{-}{OH}$-Ionen gehören.

des Wassers ist. Während der Entladung des Akkumulators bildet sich nun einerseits, wie wir vorher gesehen haben, an dieser Elektrode Bleisulfat, andererseits können aber auch die aus dem festen Superoxyd sich immer neu bildenden $\overset{-}{OH}$-Ionen nicht bestehen bleiben, sondern sie treten mit den aus der Schwefelsäure stammenden $\overset{+}{H}$-Ionen zu H_2O zusammen. Stetig findet demnach eine Abnahme der $\overset{+}{H}$- und $\overset{=}{SO_4}$-Ionen statt; ersteres hat zur Wirkung, dass die Konzentration der $\overset{-}{OH}$-Ionen steigen und dadurch wiederum die der $\overset{++++}{Pb}$-Ionen sich vermindern muss; letzteres, dass die Konzentration der $\overset{++}{Pb}$ sich erhöht, denn wir haben ja auch eine gesättigte Bleisulfatlösung, und dieser letzte Vorgang spielt sich auch an der negativen Elektrode ab. Ist alles feste Bleisuperoxyd verbraucht, so fällt die elektromotorische Kraft äusserst schnell bis zu ganz kleinen Werten.

Ist der Akkumulator entladen, so befindet sich an beiden Elektroden Bleisulfat und damit auch zweiwertige Bleiionen. Der Vorgang beim Laden ist nun einfach der, dass die zweiwertigen Bleiionen an der Elektrode, an der die positive Elektrizität in die Flüssigkeit tritt, in vierwertige, an der anderen Elektrode in metallisches Blei übergehen. Die verbrauchten $\overset{++}{Pb}$-Ionen werden aus dem festen $PbSO_4$ nachgeliefert, die entstandenen $\overset{++++}{Pb}$-Ionen treten mit den vorhandenen $\overset{-}{OH}$-Ionen, sobald diese beiden Konzentrationen den zur gesättigten Lösung von Bleisuperoxyd gehörigen Wert erreicht haben, zu letzterem (bezw. einem Hydrat) zusammen. Es verwandelt sich demnach allmählich alles Bleisulfat einerseits in Superoxyd, andererseits in metallisches Blei. Die elektromotorische Gegenkraft des Akkumulators steigt beim Laden an, denn es findet der umgekehrte Vorgang wie beim Entladen statt. Die Konzentration der zweiwertigen Bleiionen nimmt mit der Zeit an beiden Elektroden ab, weil die Konzentration der vorhandenen SO_4-Ionen durch das Hinzukommen neuer aus dem festen Bleisulfat allmählich erhöht wird, und die Konzentration der vierwertigen $\overset{++++}{Pb}$-Ionen nimmt

zu, weil die Konzentration der $\overset{+}{H}$-Ionen steigt, die sich in äquivalenter Menge mit den $\overset{-}{OH}$ Ionen aus dem nicht dissociierten Wasser bilden. Die $\overset{-}{OH}$-Ionen vereinigen sich ja mit den entstehenden $\overset{++}{\overset{++}{Pb}}$-Ionen dauernd zu Superoxyd, ihre Konzentration muss in dem Masse geringer werden, als die $\overset{+}{H}$-Ionen an Zahl zunehmen, und je geringer die Konzentration der $\overset{-}{OH}$-Ionen, desto grösser wird die der $\overset{++}{\overset{++}{Pb}}$-Ionen. Sind keine zweiwertigen Bleiionen mehr vorhanden, so tritt an der einen Elektrode die Ausscheidung von Wasserstoffionen, an der anderen die von Hydroxylionen ein, und das Eintreten von reichlicher Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwickelung zeigt an, dass der Akkumulator überladen ist. Um beträchtliche Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwickelung zu erhalten, gehört eben bei den im Akkumulator vorhandenen Verhältnissen (die ausgeschiedenen Gase können sich zu hohen Konzentrationen anhäufen) eine etwas höhere elektromotorische Kraft, als zur Ladung des Akkumulators; anderenfalls würden wir diese nur unter grossem Verlust von elektrischer Energie bewerkstelligen können.

Druck von Oskar Leiner in Leipzig. 85709

